

24 MAR 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/029129 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/06, 63/78 (74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012165
- (22) 国際出願日: 2003年9月24日 (24.09.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-277648 2002年9月24日 (24.09.2002) JP  
特願2002-280829 2002年9月26日 (26.09.2002) JP  
特願2003-037164 2003年2月14日 (14.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 黒田 義人 (KURODA, Yoshito) [JP/JP]; 〒710-0847 岡山県倉敷市東富井1005-1 旭化成大高アパート3-208 Okayama (JP). 渡辺 春美 (WATANABE, Harumi) [JP/JP]; 〒712-8046 岡山県倉敷市福田町古新田1013-11 Okayama (JP). 横山 雅子 (YOKOYAMA, Masako) [JP/JP]; 〒710-0824 岡山県倉敷市白楽町151-9 Okayama (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GLYCOLIC ACID COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: グリコール酸共重合体及びその製造方法

(57) Abstract: A glycolic acid copolymer, characterized in that it comprises (a) not less than 80 mol % and less than 95 mol % of a glycolic acid monomer unit, (b) 5.0 to 20.0 mol % of a monomer unit of a hydroxycarboxylic acid except glycolic acid and (c) 0 to 0.10 mol % of diglycolic acid monomer unit, each of said monomer units (b) of a hydroxycarboxylic acid except glycolic acid independently constitutes a plurality of segments comprising at least one said monomer unit (b), an average chain length of said plurality of segments represented as the average number of said monomer unit (b) is 1.00 to 1.50, the sum of said components (a), (b) and (c) is 100 mol %, and it has a weight average molecular weight of 50,000 or more.

(57) 要約: (a) 80モル%以上95モル%未満のグリコール酸単量体単位、(b) 5.0～20.0モル%のグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位、及び(c) 0～0.10モル%のジグリコール酸単量体単位を含有し、グリコール酸単量体単位以外の該ヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)は、それぞれ独立して少なくとも1つの該単量体単位(b)からなる複数のセグメントを構成し、該単量体単位(b)の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、該成分(a)、(b)及び(c)の合計が100モル%であり、該グリコール酸共重合体の重量平均分子量が50,000以上である、ことを特徴とするグリコール酸共重合体。

WO 2004/029129 A1

## 明 細 書

## グリコール酸共重合体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、グリコール酸共重合体に関する。更に詳細には、本発明は、主としてグリコール酸単量体単位（a）からなり、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）、及び場合により特定量以下のジグリコール酸単量体単位（c）を含み、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）は、それぞれ独立して少なくとも1つの該単量体単位（b）からなる複数のセグメントを構成し、該単量体単位（b）の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、重量平均分子量が50,000以上であるグリコール酸共重合体に関する。本発明のグリコール酸共重合体は、高いガスバリアー性、十分な機械強度及び生分解性を併せ持つ成形体の製造を可能にするのみならず、高い熱安定性を有し、そのため高温で熔融成形加工を行った際にも着色が少ない、高品質の高分子量グリコール酸共重合体である。更に、本発明は上記のグリコール酸共重合体を効率よく且つ安定に製造する方法にも関する。

## 従来技術

近年、自然環境保護の観点からプラスチック廃棄物問題が取りあげられるようになり、自然環境中で分解するポリマー及びその成形体が求められるようになっている。ポリグリコール酸及びグリコール酸共重合体は、耐熱性、機械強度及び生分解性の点においてバランスに優れる上に、ガスバリアー性が極めて高いという特性を有する。このため、近年、容器、フィルム等の包装材料用途向けの生分解性高分子材料として注目されており、成形体として十分な機械強度を有する高分子量ポリグリコール酸及びその共重合体の開発が進められている。

しかしながら、ポリグリコール酸やグリコール酸単位を多く含有する共重合体は、融点が高いため、高い温度で成形加工する必要があり、更に、融点と分解温度との差が小さい。そのため、溶融成形加工時の着色が著しい、耐熱エージング性が悪い、或いは、熱分解生成物が生じる等熱安定性が問題となっていた。

上記のような熱安定性の問題を克服する試みとして、着色防止剤としてリン系化合物を用いる方法が検討されているが、これらの方法では、十分な熱安定性を有するポリグリコール酸及びグリコール酸共重合体は未だ得られていない。

ポリグリコール酸及びグリコール酸共重合体（以下、屢々、これらを纏めて「グリコール酸重合体」と称す）の末端官能基を特定の化合物と反応させて熱安定性を向上させる方法

（例えば、日本国特開昭 5 6 - 1 5 7 4 2 2 号公報参照）等が検討されている。この方法は、グリコール酸重合体の成形加工時の解重合を抑制するには効果的ではあるが、成形加工時の着色抑制に対する効果は未だ十分とはいえなかった。

一般に、上記のような熱安定性の問題を解決するために、共重合を行って重合体の融点を低下させることは、通常、用いられる手段であり、グリコール酸重合体においても、種々の共重合体に関する検討がなされている。

例えば、高分子量グリコール酸共重合体を得る方法として、グリコール酸及び／又はその誘導体を、一度、脱水縮合した後、加熱分解してグリコール酸環状 2 量体エステル（所謂「グリコリド」）を製造し、次いで、高純度に精製した後、触媒の存在下で、例えば、乳酸環状 2 量体エステル（所謂「ラクチド」）と共に開環重合する、という多数の工程を経てグリコール酸共重合体を製造する方法が提案されている（例えば、日本国特開昭 4 8 - 6 2 8 9 9 号公報（米国特許第 3, 8 3 9, 2 9 7 号及び G B 1 4 1 6 1 9 6 A に対応）参照）。

しかしながら、上記の開環重合法により得られる、グリコリドーラクチド共重合体等のグリコール酸共重合体は、共重合化合物単位（例えば、上記のグリコリドーラクチド共重合体における乳酸単量体単位）が樹脂の 1 次構造中にブロック的に導入される傾向がある。そのため、共重合化合物単位の含有率が少ない場合には、十分に融点を低下させる効果が得



られず、成形加工時に着色を防止する効果が不十分であった。

一方、更に融点を低下させるために共重合化合物単位（乳酸単量体単位など）の含有率を増加させた場合には、グリコール酸共重合体の特性であるガスバリアー性が低下する傾向があった。

その他、開環重合重合法によるグリコール酸共重合体の製造法として、グリコリドと、 $\epsilon$ -カプロラクトン、トリメチレンカーボネート、 $p$ -ジオキサノン、グリコール酸とリンゴ酸エステル類との環状2量体エステル等の共重合化合物とを共重合する方法が提案されている（日本国特開平3-269013号公報（DE 3335588 A、GB 2127839 A、米国特許第4,605,730に対応）、日本国特公昭63-47731号公報（GB 2033411 A、DE 2850824 A、及び米国特許第4,243,775に対応）、日本国特開平9-12689号公報（EP 751165 A2、及び米国特許第5,633,343に対応）、日本国特開平2-209918号公報参照）。

一方、別の重合法として、主としてグリコール酸及び／又はその誘導体を重縮合させる方法がある。重縮合法は、開環重合法に比べて、製造工程数が少なく工業的に有利である。更に、得られるグリコール酸共重合体に関しては、共重合化合物単位を樹脂1次構造中にランダムに導入することが可能で、少量の共重合化合物単位の導入により大きく融点を低下

させる効果がある等、樹脂特性を改善する効果大きい。このため、成形加工性及びガスバリアー性を満足する共重合体を製造し得る重合方法としてこれまでに種々の検討がなされ、この重合方法によって製造されるグリコール酸共重合体が開示されている。

例えば、日本国特表平 7-501102 号公報（WO 93 10169 に対応）には、グリコール酸及びカルボキシル基を 1 分子中に 2 個以上含有するポリカルボン酸から得られる共重合体が開示されている。しかし、高分子量（例えば、重量平均分子量 5 万以上）の共重合体に関する記載は一切無い。日本国特開平 11-255873 号公報には、ヒドロキシカルボン酸単位と脂肪族ジカルボン酸単位、更に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体単位とからなる重量平均分子量が 5 万から 100 万の共重合体が提案されている。また、日本国特開平 8-3296 号公報には脂肪族ヒドロキシカルボン酸単位と脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位とからなる数平均分子量が 1 万から 10 万の脂肪族ポリエステル共重合体が開示されている。前記の特許文献には、いずれもヒドロキシカルボン酸単位として乳酸単位を用いた場合の共重合体が開示され、繊維やシート等へ成形加工した例が示されているが、グリコール酸を多く含む共重合体の場合には、共重合体の熱安定性はいずれも十分ではなく、熔融成形加工する際に著しく着色する傾向があった。

また、グリコール単位とグリコール酸単位及び／又は乳酸単位よりなり、溶液粘度が0.35以上である脂肪族ポリエステル（例えば、日本国特開平1-156319号公報参照）等が提案されているが、熔融成形加工時の樹脂の熱安定性は低く、熔融成形加工時の着色が著しいものであった。

また、ポリグリコール酸、又はグリコリドとラクチドとの共重合体（A）と、ジグリコール酸単量体単位とジオール化合物単位とからなるポリエステル（B）とをエステル交換反応（（B）の含有量は、成分（A）及び（B）の合計質量に対して2～50質量％）して得られる共重合体（例えば、日本国特開昭52-147691号公報（GB1572362、米国特許第4,048,256号、米国特許第4,095,600号、米国特許第4,118,470号、米国特許第4,122,129号に対応）参照）が提案されているが、得られる樹脂の熱安定性は低く、特に熔融成型加工時に著しく着色する傾向があった。

また、日本国特開平09-808220号公報（WO9708220に対応）には、ヒドロキシカルボン酸又はそのオリゴマーを、無機固体酸触媒とアルカリ金属土類系化合物触媒の存在下で重縮合させることにより、重量平均分子量が5万以上のポリヒドロキシカルボン酸の製造方法が開示されている。しかし、得られるポリヒドロキシカルボン酸は淡褐色に着色しており、品質上の問題がある。該ポリヒドロキシカ

ルボン酸の熱安定性は低く、熔融成形加工時の着色が著しいものであった。

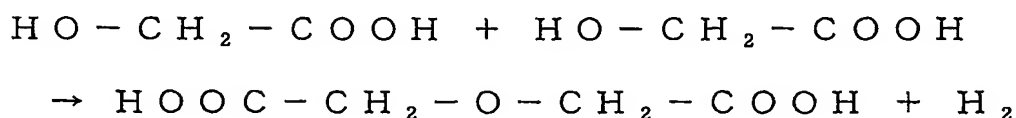
日本国特開平 11-130847 号公報（WO 9919378 に対応）には、グリコール酸メチルの加水分解物を重縮合してプレポリマーを生成させ、次いで、得られたプレポリマーを固相重合する高分子量ポリグリコール酸の製造方法が開示されているが、得られる樹脂の熱安定性は低く、熔融成型加工時の着色も著しいものであった。

このように、グリコール酸単量体単位を多く含むグリコール酸共重合体であって、熔融成形時の熱安定性に優れ、更に、熔融成形加工によって得られる成形体が高い機械強度と高いガスバリアー性を有する、高分子量グリコール酸共重合体は全く知られていなかった。

#### 発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、高いガスバリアー性、十分な機械強度及び生分解性を併せ持つ成形体の製造を可能にするのみならず、高い熱安定性を有し、そのため高温で熔融成形加工を行った際にも着色が少ない、高品質の高分子量グリコール酸共重合体を開発すべく鋭意検討した。その結果、グリコール酸及び／又はその誘導体を原料として、熔融条件下で重縮合してグリコール酸共重合体を製造する際に、その重縮合初期に下記式で示されるジグリコール酸生成

副反応によってジグリコール酸単量体単位が形成されること、及び製造条件によってグリコール酸共重合体中の前記ジグリコール酸単量体単位の含有率が大きく変動することを見出した。



更に、グリコール酸共重合体の1次構造と、該共重合体の熱安定性及びガスバリアー性との関係について鋭意検討した結果、グリコール酸単量体単位を主体とし、その他のヒドロキシカルボン酸単量体単位を特定量含み、且つ上記のジグリコール酸単量体単位の含有量を特定量以下に低減させた共重合体であって、その重量平均分子量が50,000以上であるグリコール酸共重合体が上記課題を解決することを見出した。また、グリコール酸及び／又はその誘導体と、これと共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体とからなる原料混合物を特定の反応温度で予備重縮合反応させることによって、グリコール酸共重合体プレポリマーを含む反応混合物を得、該反応混合物の温度を特定の条件下で昇温した後、最終重縮合反応を行うことにより、上記のような優れた高分子量グリコール酸共重合体が効率よく、安定して得られることを見出した。これらの

知見に基づき、本発明を完成した。

従って、本発明の1つの主たる目的は、高いガスバリアー性、十分な機械強度及び生分解性を併せ持つ成形体の製造を可能にするのみならず、高い熱安定性を有し、そのため高温で熔融成形加工を行った際にも着色が少ない、高品質の高分子量グリコール酸共重合体を提供することにある。

本発明の他の1つの主たる目的は、上記の優れたグリコール酸共重合体を効率よく且つ安定に製造する方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

#### 発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、

(a) 80モル%以上95モル%未満のグリコール酸単量体単位、

(b) 5.0～20.0モル%のグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位、

及び

(c) 0～0.10モル%のジグリコール酸単量体単位を含有し、

グリコール酸単量体単位以外の該ヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)は、それぞれ独立して少なくとも1つの該ヒ

10

ドロキシカルボン酸単量体単位（b）からなる複数のセグメントを構成し、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、

該成分（a）、（b）及び（c）の合計が100モル%であり、

該グリコール酸共重合体の重量平均分子量が50,000以上である、

ことを特徴とするグリコール酸共重合体が提供される。

次に本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. （a）80モル%以上95モル%未満のグリコール酸単量体単位、

（b）5.0～20.0モル%のグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位、  
及び

（c）0～0.10モル%のジグリコール酸単量体単位を含有し、

グリコール酸単量体単位以外の該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）は、それぞれ独立して少なくとも1つの該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）からなる複数のセグメ

ントを構成し、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、

該成分（a）、（b）及び（c）の合計が100モル%であり、

該グリコール酸共重合体の重量平均分子量が50,000以上である、

ことを特徴とするグリコール酸共重合体。

2. 重量平均分子量が80,000以上であることを特徴とする前項1記載のグリコール酸共重合体。

3. 該ジグリコール酸単量体単位（c）の量が、成分（a）、（b）及び（c）の合計モル量に対して、0を越え0.09モル%以下であることを特徴とする前項1又は2記載のグリコール酸共重合体。

4. 重量平均分子量が100,000以上であることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

5. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均連鎖長が1.00～1.20であることを特徴とする前項1～4のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。



6. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) がモノヒドロキシモノカルボン酸単量体単位であることを特徴とする前項 1 ～ 5 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

7. ポリオール単量体単位 (d) を更に含むことを特徴とする前項 1 ～ 6 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

8. 該ポリオール単量体単位 (d) が、炭素数 3 以上のジオールに由来する単量体単位、及び 1 分子中に水酸基を 3 個以上有する炭素数 4 以上の化合物に由来する単量体単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする前項 7 に記載のグリコール酸共重合体。

9. 該ポリオール単量体単位 (d) が、1 分子中に水酸基を 2 又は 3 個有する炭素数 5 以上のポリオールに由来する単量体単位からなることを特徴とする前項 8 に記載のグリコール酸共重合体。

10. 該ポリオール単量体単位 (d) が、ネオペンチルグリコール単量体単位であることを特徴とする前項 9 に記載のグリコール酸共重合体。

## 1 3

1 1. 場合により該ジグリコール酸単量体単位以外のポリカルボン酸単量体単位 (e) を更に含み、ポリオール単量体単位 (d)、ポリカルボン酸単量体単位 (e)、及びジグリコール酸単量体単位 (c) の合計量が、成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の合計モル量に対して 2.0 モル%未満であることを特徴とする前項 7 ~ 10 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

1 2. ポリオール単量体単位 (d)、ポリカルボン酸単量体単位 (e) 及びジグリコール酸単量体単位 (c) の合計量が、成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の合計モル量に対して 0.02 モル%を越え 2.0 モル%未満であり、且つポリオール単量体単位 (d) の量が、成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の合計モル量に対して 0.02 モル%以上 2.0 モル%未満であることを特徴とする前項 11 に記載のグリコール酸共重合体。

1 3. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) が、乳酸単量体単位及び 6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単量体単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする前項 1 ~ 12 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

## 14

14. グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料を、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であってグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種を包含する反応体と重縮合して得られることを特徴とする前項1～13のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

15. 下記の工程（A）、（B）及び（C）を包含することを特徴とするグリコール酸共重合体の製造方法。

（A）グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料と、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体、及び場合によってポリオール、ポリカルボン酸及び該ポリカルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応体、とからなる原料混合物を提供し、該原料混合物を20℃～160℃の範囲の反応温度で予備重縮合反応させることによって、重量平均分子量700～5,000のグリコール酸共重合体プレポリマーを含む反応混合物を得る。

（B）該反応混合物の温度を190℃まで昇温し、その際、該昇温を昇温開始から100分以内に完了する。

（C）該反応混合物を190℃～300℃の範囲の温度で

## 15

加熱処理することにより最終重縮合反応を行ない、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を得、その際、該最終重縮合反応を、製造中のグリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも10,000に達するまでの重量平均分子量の増加速度が1時間あたり1,000以上となる条件下で行なう。

16. 最終重縮合反応を行なうための該加熱処理を、重量平均分子量50,000以上である前項1～14のいずれかのグリコール酸共重合体を得るように行うことを特徴とする前項15記載の製造方法。

17. 原料混合物が下記式(1)、(2)及び(3)を満足することを特徴とする前項15記載の製造方法。

$$0.8 \leq (X-1) \leq 0.95 \quad (1),$$

$$0.05 \leq (X-2) \quad (2), \text{そして}$$

$$(X-1) + (X-2) + (X-3) + (X-4) = 1 \quad (3)$$

式中：

(X-1)はグリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料の換算モル比を表し、

(X-2) はグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の換算モル比を表し、

(X-3) は場合により用いるポリオール of 換算モル比を表し、そして

(X-4) は場合により用いる、ポリカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原料の換算モル比を表し、

各原料の該換算モル比は、各原料を加水分解することにより得られる単位構造のモル数の、全原料の単位構造の合計モル数に対する比として定義され、

(X-3) と (X-4) は各々独立に0以上である。

18. 該原料混合物が下記式(4)と(5)を満足することを特徴とする前項17記載の製造方法。

$$\frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.001 \quad (4)、そして$$

$$0 < \frac{(X-3)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.01 \quad (5)$$

## 17

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式 (1) ~ (3) において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  は 0 を越え、 $(X-4)$  は 0 以上である。

19. 該原料混合物が下記式 (6) と (7) を満足することを特徴とする前項 17 記載の製造方法。

$$0.001 < \frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.088 \quad (6), \text{そして}$$

$$1 \leq \frac{(X-3)}{(X-4)} \leq 2 \quad (7)$$

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式 (1) ~ (3) において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  と  $(X-4)$  は各々 0 を越える。

20. 該原料混合物が下記式 (8) を満足することを特徴とする前項 17 記載の製造方法。

$$0.0002 \leq \frac{(X-3) + (X-4)}{(X-1) + (X-2) + (X-3) + (X-4)} < 0.02 \quad (8)$$

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式  $(1) \sim (3)$  において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  は 0 を越え、 $(X-4)$  は 0 以上である。

21. 前項 15 の方法により製造されたグリコール酸共重合体を結晶化させて、結晶化グリコール酸共重合体を得、そして、

得られた結晶化グリコール酸共重合体を固相重合に付して、結晶化グリコール酸共重合体の重合度を増加させる、ことを特徴とする前項 1 ～ 14 のいずれかのグリコール酸共重合体の製造方法。

22. 固相重合を行う前の結晶化グリコール酸共重合体の重量平均分子量が、80 mM のトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液として用い、単分散ポリメタクリル酸メチル標準試料について得られた較正曲線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定して 25,000 以上であることを特徴とする前項 21 記載の製造方法。

23. 前項1～14のいずれかに記載のグリコール酸共重合体から得られる成形体。

本発明のグリコール酸共重合体は、溶融成形加工時において高い熱安定性を有し、高い温度における溶融成形加工においても着色が少なく高い品質を維持することが可能である。また、本発明のグリコール酸共重合体を溶融成形加工して得られる成形体は高いバリアー性と十分な機械強度を有すると共に、生分解性を有する。そのため、容器、フィルム等の包装材料用原料として好適である。

本発明のグリコール酸共重合体の分子量は、重量平均分子量が50,000以上、好ましくは80,000以上、更に好ましくは、100,000以上である。重量平均分子量が50,000未満の場合には、容器、フィルム等の成形品に必要な機械的強度が不十分である。重量平均分子量の上限には制限はないが、成形加工時の流動性を考慮すると、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは、700,000以下、最も好ましくは500,000以下である。

本発明において、グリコール酸共重合体の重量平均分子量(Mw)は、80mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とする、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析法によ



り算出される値のことをいう。具体的には、分子量既知の単分散ポリメタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチルモノマーを標準物質とし、RI検出による溶出時間から求めた検量線を予め作成し、グリコール酸共重合体の溶出時間から重量平均分子量 ( $M_w$ ) を算出することによって得られる値である。

一般的に、重合体の分子量は、GPC測定法により重量平均分子量や数平均分子量等として測定される。しかし、グリコール酸単量体単位を、概ね80モル%以上含有する重合体又は共重合体の分子量を、この重合体又は共重合体が可溶なヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とし、更に、単分散ポリメタクリル酸メチルと、必要に応じて、メタクリル酸メチルモノマーを標準物質として測定する際には、溶離液中のトリフルオロ酢酸ナトリウムの有無、又は溶離液中のトリフルオロ酢酸ナトリウムの濃度によって、得られる分子量測定値が大きく変動する。具体的には、トリフルオロ酢酸ナトリウムを含有しない溶離液、又はこの化合物の添加量が少ない溶離液を用いてGPC測定する場合には、分子量測定値が著しく大きい、再現性のない値となる。従って、本発明においては、重量平均分子量は、上記したように、80 mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液として用いてGPC測定を行って得られた値と定義する。

本発明のグリコール酸共重合体は、

(a) 80モル%以上95モル%未満のグリコール酸単量体単位、

(b) 5.0～20.0モル%のグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位、  
及び

(c) 0～0.10モル%のジグリコール酸単量体単位を含有する。

上記成分(a)、(b)及び(c)の量は、いずれも成分(a)、(b)及び(c)の合計100モル%に対するモル%である。

上記のように、本発明のグリコール酸共重合体中に含まれるグリコール酸単量体単位(a)の量は80モル%以上95モル%未満である。グリコール酸単量体単位(a)の量は、好ましくは82モル%以上95モル%未満、より好ましくは83モル%以上94モル%以下、最も好ましくは85モル%以上93モル%以下の範囲である。グリコール酸単量体単位(a)の含有率が80モル%未満の場合には、共重合体のガスバリアー性が不十分であると共に、共重合体を溶融成形して得られる成形体の強度や弾性率等の機械的物性が不十分であり、グリコール酸単量体単位(a)の含有率が95モル%以上の場合には熱安定性が著しく低下し、溶融成形加工時における着色が顕著となる。

上記のように、本発明のグリコール酸共重合体は、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）を5.0～20モル％含有する。また、ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）は、それぞれ独立して少なくとも1つの該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）からなる複数のセグメントを構成し、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、好ましくは1.00～1.20、より好ましくは1.00～1.10、更に好ましくは1.00～1.07、最も好ましくは1.00～1.05である。

グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の量が5.0モル％未満の場合には、共重合体の熱安定性が低下し、溶融成形加工時における着色が顕著となる。

該平均連鎖長が1.50を越える場合は、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）がブロック的に導入されていることを示しており、共重合によるグリコール酸共重合体の融点低下効果が不十分なために、成形加工性を悪化させ、更には、グリコール酸共重合体のガスバリアー性の低下をきたす。平均連鎖長の最小値は、通常、1.00である。

本発明において、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均連鎖長とは、ヘキサフ

ルオロイソプロパノールを溶媒とし、核オーバーハウザー効果を消去したプロトン完全デカップリング条件における $^{13}\text{C}$ -NMR測定法により得られるカルボニル基のスペクトルパターンから算出される積分値を元に、計算により求めたグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）の平均連鎖長（以下、 $\gamma$ 、と標記する）の値のことをいう。具体的には、前記方法により測定して得られた、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）が隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値を $\alpha$ とし、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）とグリコール酸単量体単位とが隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値、及びグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）とヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）を除くその他の単量体単位とが隣り合った2連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値の総和を $\beta$ として、下式によって算出される値 $\gamma$ のことを言う。

$$\gamma = \alpha / \beta + 1$$

2種以上のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）を有する場合には、2種以上のヒドロキシカルボン酸単量体単位

(b) が隣り合った 2 連鎖も、ヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) の 2 連鎖として計算する。

グリコール酸共重合体に共重合されるグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) としては、例えば、炭素数が 3 以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸単位、脂肪族多価ヒドロキシモノカルボン酸単位、脂肪族モノヒドロキシ多価カルボン酸単位、脂肪族多価ヒドロキシ多価カルボン酸単位、芳香族モノヒドロキシモノカルボン酸単位、芳香族多価ヒドロキシモノカルボン酸単位、芳香族モノヒドロキシ多価カルボン酸単位、芳香族多価ヒドロキシ多価カルボン酸単位、及びヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。炭素数が 3 以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸単位の例としては、乳酸単量体単位、2-ヒドロキシブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルブタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-メチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-エチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-ブ

ロピルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
ブチルペンタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
メチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
エチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
プロピルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
-ブチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-2-  
-ペンチルヘキサノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-メチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-エチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-プロピルヘプタニックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ブチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ペンチルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
-2-ヘキシルヘプタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-メチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-エチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-プロピルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ブチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ペンチルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ヘキシルオクタノイックアシッド単位、2-ヒドロキシ-  
2-ヘプチルオクタノイックアシッド単位、3-  
ヒドロキシプロパノイックアシッド単位、3-ヒドロキシブ  
タノイックアシッド単位、3-ヒドロキシペンタノイックア  
シッド単位、3-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、

3-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ  
シオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチ  
ルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチル  
ペンタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチル  
ペンタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチル  
ヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチル  
ヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-プロピ  
ルヘキサノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メチ  
ルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エチ  
ルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-プロ  
ピルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-ブ  
チルヘプタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-メ  
チルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-エ  
チルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-ブ  
ロピルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-  
ブチルオクタノイックアシッド単位、3-ヒドロキシ-3-  
ペンチルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシヘ  
プタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシペンタノイックアシ  
ッド単位、4-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、4  
-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ  
シオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチル  
ペンタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチル  
ヘキサノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチル

ヘキサノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチル  
ヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチル  
ヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-プロピ  
ルヘプタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-メチ  
ルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-エチ  
ルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-プロ  
ピルオクタノイックアシッド単位、4-ヒドロキシ-4-ブ  
チルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシペンタノ  
イックアシッド単位、5-ヒドロキシヘキサノイックアシッ  
ド単位、5-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、5-  
ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-メチルヘキサノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-メチルヘプタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-エチルヘプタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-メチルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-エチルオクタノイックアシッド単位、5-ヒドロキシ-  
5-プロピルオクタノイックアシッド単位、6-ヒドロキシ  
ヘキサノイックアシッド単位、6-ヒドロキシヘプタノイッ  
クアシッド単位、6-ヒドロキシオクタノイックアシッド単  
位、6-ヒドロキシ-6-メチルヘプタノイックアシッド単  
位、6-ヒドロキシ-6-メチルオクタノイックアシッド単  
位、6-ヒドロキシ-6-エチルオクタノイックアシッド単  
位、7-ヒドロキシヘプタノイックアシッド単位、7-ヒド



ロキシオクタノイックアシッド単位、7-ヒドロキシ-7-メチルオクタノイックアシッド単位、8-ヒドロキシオクタノイックアシッド単位、12-ヒドロキシステアリックアシッド単位、及び16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド単位が挙げられる。脂肪族多価ヒドロキシモノカルボン酸単量体単位の例としては、グリセリン酸単量体単位、アラボン酸単量体単位、マンノン酸単量体単位、及びガラクトン酸単量体単位が挙げられる。脂肪族モノヒドロキシ多価カルボン酸単量体単位の例としては、リング酸単量体単位、及びクエン酸単量体単位が挙げられる。脂肪族多価ヒドロキシ多価カルボン酸単量体単位の例としては、ジグリセリン酸単量体単位、及びマンノ糖酸単量体単位が挙げられる。芳香族モノヒドロキシモノカルボン酸単量体単位の例としては、ヒドロキシ安息香酸単量体単位が挙げられる。芳香族多価ヒドロキシモノカルボン酸単量体単位の例としては、2,3-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位、2,4-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位、2,5-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位、2,6-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位、3,4-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位、及び3,5-ジヒドロキシ安息香酸単量体単位が挙げられる。芳香族モノヒドロキシ多価カルボン酸単量体単位の例としては、4-ヒドロキシイソフタル酸単量体単位、及び5-ヒドロキシイソフタル酸単量体単位が挙げられる。芳香族多価ヒドロキシ多価カルボン酸単量体単

位の例としては、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸単量体単位が挙げられる。ヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸単量体単位の例としては、2-ヒドロキシエトキシ酢酸単量体単位、2-ヒドロキシプロポキシ酢酸単量体単位が挙げられる。これらの内、単位構造内に不斉炭素を有するものに関しては、D体、L体又はこれらの混合物を用いることができる。また、これらを単独、又は2種以上を混合して用いることも可能である。

これらの内、吸水率の増加を抑制し、加水分解速度が低減される、或いは、延伸性等の加工性に優れ、柔軟性を有する成形体を得られることから、好ましくは炭素数が3以上のモノヒドロキシモノカルボン酸単量体単位が用いられ、より好ましくは、炭素数が3以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸単量体単位、更に好ましくは、乳酸単量体単位、3-ヒドロキシブチリックアシッド単位、4-ヒドロキシブチリックアシッド単位、3-ヒドロキシバレリックアシッド単位、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位、12-ヒドロキステアリックアシッド単位、16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド単位、又はこれらの混合単位が用いられ、原料入手の容易性から、特に好ましくは、乳酸単量体単位、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単位又はこれらの混合単位が用いられ、最も好ましくは、乳酸単量体単位が用いられる。

本発明のグリコール酸共重合体のジグリコール酸単量体単位(c)の量は、0.10モル%以下である。本発明者らは、グリコール酸共重合体製造のための重縮合反応において、その重縮合初期にジグリコール酸単量体単位が形成され、その量を低減することにより、成形加工時におけるグリコール酸共重合体の熱安定性及び耐熱エージング性を向上させることができることを見出した。しかし、その生成を完全に抑制することは困難であるので、通常、本発明の共重合体におけるジグリコール酸単量体単位の量は0モル%を超える値である。具体的には、ジグリコール酸単量体単位の量は、0を越え0.10モル%以下の範囲であれば、優れた熱安定性及び耐熱エージング性を得ることができる。ジグリコール酸単量体単位の量は、好ましくは0を越え0.09モル%以下であり、より好ましくは0.01～0.08モル%である。

本発明において、グリコール酸共重合体中のジグリコール酸単量体単位(c)の量は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析装置を用い、以下の条件により求める。

すなわち、粉碎後に、真空条件下、80℃で6時間乾燥したグリコール酸共重合体5gを秤量し、室温で20mlの8N-NaOH水溶液10mlにて48時間加水分解し、濃塩酸水溶液12.5mlで酸性条件とした水溶液をサンプル溶液とする。サンプル水溶液を、0.75質量%の燐酸水溶液を溶離液として、カラム温度40℃、溶離液流量1ml/分

の条件下でカラム（カラム構成は、日本国昭和電工（株）製 R S p a k（登録商標）K C - 8 1 1 を 2 本直列で接続したものからなる）を通し、U V ディテクター（波長 2 1 0 n m）により検出された、対応するジグリコール酸に相当するピークの吸光度を測定し、別途作成した該当するジグリコール酸の検量線を用いて、上記の乾燥して秤量した該グリコール酸共重合体中のジグリコール酸単量体単位（c）の量をモル％として算出することによって得られた値である。

本発明のグリコール酸共重合体には、グリコール酸単量体単位（a）、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）及びジグリコール酸単量体単位（c）以外に、その他の共重合単位として、本発明を逸脱しない範囲の量のポリオール単量体単位（d）及び／又は該ジグリコール酸単量体単位以外のポリカルボン酸単量体単位（e）を共重合することが可能である。

本発明の共重合単位として用いられるポリオール単量体単位（d）は、水酸基を 2 個以上含むものであり、炭素数 2 ～ 2 0 のものが好ましい。ポリオール単量体単位（d）の量としては、成分（a）、（b）、（c）及び（d）の合計 1 0 0 モル％に対して、0 を越え、0 . 3 モル％以下であることが好ましく、0 . 0 2 ～ 0 . 2 0 モル％であることが更に好ましい。このようなポリオール単量体単位（d）として、例えば、エチレングリコール単量体単位、1, 3 - プロパンジ

オール単量体単位、1, 2-プロパンジオール単量体単位、1, 4-ブタンジオール単量体単位、2, 3-ブタンジオール単量体単位、1, 5-ペンタンジオール単量体単位、1, 6-ヘキサンジオール単量体単位、1, 7-ヘプタンジオール単量体単位、1, 8-オクタンジオール単量体単位、1, 9-ノナンジオール単量体単位、1, 10-デカンジオール単量体単位、1, 12-ドデカンジオール単量体単位、1, 4-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 2-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 3-シクロヘキサンジオール単量体単位、ネオペンチルグリコール単量体単位等の脂肪族ジオール単量体単位、ビスフェノールA単量体単位、カテコール単量体単位、レソルシノール単量体単位、1, 2-ベンゼンジメタノール単量体単位、1, 3-ベンゼンジメタノール単量体単位、1, 4-ベンゼンジメタノール単量体単位等の芳香族ジオール単量体単位、更に、ヘテロ原子を含むジオール単量体単位、例えば、ジエチレングリコール単量体単位、トリエチレングリコール単量体単位、テトラエチレングリコール単量体単位等が、更に、グリセリン単量体単位、1, 2, 4-ブタントリオール単量体単位、トリメチロールエタン単量体単位、トリメチロールプロパン単量体単位、ブタン-1, 2, 3-トリオール単量体単位等の脂肪族トリオール単量体単位、1, 2, 4-ベンゼントリオール単量体単位、1, 3, 5-ベンゼントリオール単量体単位等の芳香族トリ

オール単量体単位、澱粉単量体単位、グルコース単量体単位、セルロース単量体単位、ヘミセルロース単量体単位、キシロース単量体単位、アラビノース単量体単位、マンノース単量体単位、ガラクトース単量体単位、キシリトール単量体単位、アラビニトール単量体単位、マンニトール単量体単位、ガラクトニトール単量体単位、ペンタエリスリトール単量体単位、キチン単量体単位、キトサン単量体単位、デキストリン単量体単位、デキストラン単量体単位、カルボキシメチルセルロース単量体単位、アミロペクチン単量体単位、グリコーゲン単量体単位等の糖類単量体単位が挙げられる。これらは単独で、又は二種以上混合して用いることができる。不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物の場合には、そのいずれをも用いることができる。

これらの内、溶融成形時の熱安定性、或いは、耐熱エージング性等を考慮すると、ジオール単量体単位としては、炭素数3以上のジオール単量体単位、例えば、1, 3-プロパンジオール単量体単位、1, 2-プロパンジオール単量体単位、1, 4-ブタンジオール単量体単位、2, 3-ブタンジオール単量体単位、1, 5-ペンタンジオール単量体単位、1, 6-ヘキサジオール単量体単位、1, 7-ヘプタンジオール単量体単位、1, 8-オクタンジオール単量体単位、1, 9-ノナンジオール単量体単位、1, 10-デカンジオール単量体単位、1, 12-ドデカンジオール単量体単位、1,

4-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 2-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 3-シクロヘキサンジオール単量体単位、ネオペンチルグリコール単量体単位等の脂肪族ジオール単量体単位、ビスフェノールA単量体単位、カテコール単量体単位、レソルシノール単量体単位、1, 2-ベンゼンジメタノール単量体単位、1, 3-ベンゼンジメタノール単量体単位、1, 4-ベンゼンジメタノール単量体単位等の芳香族ジオール単量体単位が、より好ましく用いられる。

溶融成形時の熱安定性、或いは、耐熱エージング性に加えて、柔軟性を有する成形体を得られることから、更に好ましくは、1, 3-プロパンジオール単量体単位、1, 2-プロパンジオール単量体単位、1, 4-ブタンジオール単量体単位、2, 3-ブタンジオール単量体単位、1, 5-ペンタンジオール単量体単位、1, 6-ヘキサンジオール単量体単位、1, 7-ヘプタンジオール単量体単位、1, 8-オクタンジオール単量体単位、1, 9-ノナンジオール単量体単位、1, 10-デカンジオール単量体単位、1, 12-ドデカンジオール単量体単位、1, 4-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 2-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 3-シクロヘキサンジオール単量体単位、ネオペンチルグリコール単量体単位等の脂肪族ジオール単量体単位が用いられる。

一方、1分子中に水酸基を3個以上有する単位は、共重合体の溶融張力を高めるために導入されるが、その効果が安定

して発現させるためには、炭素数4以上の単量体単位、例えば、1, 2, 4-ブタントリオール単量体単位、トリメチロールエタン単量体単位、トリメチロールプロパン単量体単位、ブタン-1, 2, 3-トリオール単量体単位等の脂肪族トリオール単量体単位、1, 2, 4-ベンゼントリオール単量体単位、1, 3, 5-ベンゼントリオール単量体単位等の芳香族トリオール単量体単位、キシリトール単量体単位、アラビニトール単量体単位、マンニトール単量体単位、ガラクトトール単量体単位、ペンタエリスリトール単量体単位等の糖類単量体単位が、より好ましく用いられる。

これらのポリオール単量体単位(d)の内、更に好ましくは、炭素数が5以上であって、1分子中に水酸基を2又は3個有するポリオール単量体単位、例えば、1, 5-ペンタンジオール単量体単位、1, 6-ヘキサンジオール単量体単位、1, 7-ヘプタンジオール単量体単位、1, 8-オクタンジオール単量体単位、1, 9-ノナンジオール単量体単位、1, 10-デカンジオール単量体単位、1, 12-ドデカンジオール単量体単位、1, 4-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 2-シクロヘキサンジオール単量体単位、1, 3-シクロヘキサンジオール単量体単位、ネオペンチルグリコール単量体単位等の脂肪族ジオール単量体単位、更に、トリメチロールエタン単量体単位、トリメチロールプロパン単量体単位等の脂肪族トリオール単量体単位が用いられる。



これらのポリオール単量体単位の内、特に好ましくは、ネオペンチルグリコール単量体単位が用いられる。

本発明のグリコール酸共重合体には、グリコール酸単量体単位（a）、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）及びジグリコール酸単量体単位（c）以外に、その他の共重合単位として、本発明の範囲を逸脱しない範囲の量のジグリコール酸単量体単位以外のポリカルボン酸単量体単位（e）を共重合することも可能である。

ポリカルボン酸単量体単位（e）は、カルボキシル基を2個以上含むものであり、炭素数が2～20のポリカルボン酸単量体単位が好ましい。ポリカルボン酸単量体単位（e）の量としては、成分（a）、（b）、（c）及び（e）の合計100モル％に対して、0を越え0.10モル％以下であることが好ましく、0.01～0.05モル％であることが更に好ましい。このようなポリカルボン酸単量体単位（e）として、例えば、シュウ酸単量体単位、マロン酸単量体単位、グルタル酸単量体単位、コハク酸単量体単位、アジピン酸単量体単位、ピメリン酸単量体単位、スベリン酸単量体単位、アゼライン酸単量体単位、セバシン酸単量体単位、ウンデカン二酸単量体単位、ドデカン二酸単量体単位、フマル酸単量体単位、マレイン酸単量体単位、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸単量体単位等の脂肪族ジカルボン酸単量体単位、フタル酸単量体単位、イソフタル酸単量体単位、テレフタル

酸単量体単位等の芳香族ジカルボン酸単量体単位、プロパントリカルボン酸単量体単位、トリメリット酸単量体単位、ピロメリット酸単量体単位、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸単量体単位等の脂肪族トリカルボン酸単量体単位、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸単量体単位、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸単量体単位、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸単量体単位等の芳香族トリカルボン酸単量体単位、エチレンジアミン四酢酸単量体単位等の1分子中のカルボキシル基が4以上含有されるカルボン酸単量体単位等が挙げられる。これらは単独、又は2種以上混合して用いることができる。

これらのポリカルボン酸単量体単位(e)の内、更に好ましくは、シュウ酸単量体単位、マロン酸単量体単位、グルタル酸単量体単位、コハク酸単量体単位、アジピン酸単量体単位、ピメリン酸単量体単位、スベリン酸単量体単位、アゼライン酸単量体単位、セバシン酸単量体単位、ウンデカン二酸単量体単位、ドデカン二酸単量体単位、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単量体単位等の脂肪族ジカルボン酸単量体単位、フタル酸単量体単位、イソフタル酸単量体単位、テレフタル酸単量体単位等の芳香族ジカルボン酸単量体単位、プロパントリカルボン酸単量体単位、トリメリット酸単量体単位、ピロメリット酸単量体単位、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸単量体単位等の脂肪族トリカルボン酸単量体単位、

1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸単量体単位、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸単量体単位、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸単量体単位等の芳香族トリカルボン酸単量体単位がより好ましく用いられる。

特に好ましくは、柔軟性を有する成形体を得られることから、シュウ酸単量体単位、マロン酸単量体単位、グルタル酸単量体単位、コハク酸単量体単位、アジピン酸単量体単位、ピメリン酸単量体単位、スベリン酸単量体単位、アゼライン酸単量体単位、セバシン酸単量体単位、ウンデカン二酸単量体単位、ドデカン二酸単量体単位、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸単量体単位等の脂肪族ジカルボン酸単量体単位、プロパントリカルボン酸単量体単位、トリメリット酸単量体単位、ピロメリット酸単量体単位、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸単量体単位等の脂肪族トリカルボン酸単量体単位が用いられる。

更に、本発明の効果を損なわない範囲で、これまでに例示した共重合単位以外の単位を導入することも可能である。このような共重合単位としては、例えば、グリシン単量体単位、(+)-アラニン単量体単位、 $\beta$ -アラニン単量体単位、(-)-アスパラギン単量体単位、(+)-アスパラギン酸単量体単位、(-)-システイン単量体単位、(+)-グルタミンサン単量体単位、(+)-グルタミン単量体単位、(-)-ヒドロキシリシン単量体単位、(-)-ロイシン単量体単位、

(+) - イソロイシン単量体単位、(+) - リシン単量体単位、(-) - メチオニン単量体単位、(-) - セリン単量体単位、(-) - トレオニン単量体単位、(+) - バリン単量体単位、アミノ酪酸単量体単位、アザセリン単量体単位、アルギニン単量体単位、エチオニン単量体単位等のアミノ酸単量体単位、例えば、メチルヒドラジン単量体単位、モノメチレンジアミン単量体単位、ジメチレンジアミン単量体単位、トリメチレンジアミン単量体単位、テトラメチレンジアミン単量体単位、ペンタメチレンジアミン単量体単位、ヘキサメチレンジアミン単量体単位、ヘプタメチレンジアミン単量体単位、オクタメチレンジアミン単量体単位、ノナメチレンジアミン単量体単位、デカメチレンジアミン単量体単位、ウンデカメチレンジアミン単量体単位、ドデカメチレンジアミン単量体単位等の多価アミン単量体単位、例えば、プロパンラクタム単量体単位、 $\alpha$  - ピロリドン単量体単位、 $\alpha$  - ピペリドン単量体単位、 $\epsilon$  - カプロラクタム単量体単位、 $\alpha$  - メチルーカプロラクタム単量体単位、 $\beta$  - メチルーカプロラクタム単量体単位、 $\gamma$  - メチルーカプロラクタム単量体単位、 $\delta$  - メチルーカプロラクタム単量体単位、 $\epsilon$  - メチルーカプロラクタム単量体単位、N - メチルーカプロラクタム単量体単位、 $\beta$ ,  $\gamma$  - ジメチルーカプロラクタム単量体単位、 $\gamma$  - エチルーカプロラクタム単量体単位、 $\gamma$  - イソプロピルーカプロラクタム単量体単位、 $\epsilon$  - イソプロピルーカプロラクタム

単量体単位、 $\gamma$ -ブチル-カプロラクタム単量体単位、 $\gamma$ -ヘキサシクロベンジルーカプロラクタム単量体単位、 $\omega$ -エナントラクタム単量体単位、 $\omega$ -カプリルラクタム単量体単位、カプリロラクタム単量体単位、ラウロラクタム単量体単位等のラクタム単量体単位等が挙げられる。これらは単独、又は2種以上混合して用いることができる。不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物の場合には、そのいずれをも用いることができる。

更に、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の2個以上のイソシアネート基及び／又はエポキシ基を有する単量体単位を含有していてもよい。

本発明のグリコール酸共重合体としては、上記に挙げた構成単位の内、(I)グリコール酸単量体単位(a)、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)、並びに、ポリオール単量体単位(d)から構成されるグリコール酸共重合体、(II)グリコール酸単量体単位(a)、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)、並びに、ポリオール単量体単位(d)及びジグリコール酸単量体単位(c)以外のポリカルボン酸単量体単位(e)から構成されるグリコール酸共重合体が好ましい。尚、上記(I)、(II)いずれの場合においても、ジグリコール酸単位(c)は、存在しないか又は可及的少ないことが好ましい。

前記（Ⅰ）、（Ⅱ）の場合には、耐加水分解性が向上する、或いは、得られる成形体に柔軟性が付与される。

ポリオール単量体単位（d）をグリコール酸共重合体の構成単位として有する場合には、前記のポリオール単量体単位（d）の量は、グリコール酸共重合体中に導入されるジグリコール酸単量体単位（c）の量と、必要に応じて導入するポリカルボン酸単量体単位（e）の量とを考慮して、各々のヒドロキシル基の合計量とカルボキシル基の合計量との差が、0.10モル％以下とすることが好ましく、0.04モル％以下とすることが更に好ましく、各々のヒドロキシル基の合計量とカルボキシル基の合計量とが実質的に等量となるようにすることが特に好ましい。

前記（Ⅰ）、（Ⅱ）の場合においては、ポリオール単量体単位（d）、ポリカルボン酸単量体単位（e）、及びジグリコール酸単量体単位（c）の合計量が、成分（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の合計モル量に対して2.0モル％未満であることが好ましい。この合計量が、2.0モル％を越えると、グリコール酸共重合体のガスバリアー性が低下する場合がある。更に、グリコール酸共重合体の耐加水分解性を向上させる観点から、ポリオール単量体単位（d）、ポリカルボン酸単量体単位（e）及びジグリコール酸単量体単位（c）の合計量が、成分（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の合計モル量に対して0.02モル％を越え2.0

## 42

モル％未満であり、且つポリオール単量体単位（d）の量が、成分（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の合計モル量に対して0.02モル％以上2.0モル％未満であることが更に好ましい。

また、前記（I）、（II）の場合、多価ヒドロキシモノカルボン酸単量体単位、モノヒドロキシ多価カルボン酸単量体単位、多価ヒドロキシ多価カルボン酸単量体単位、ポリオール単量体単位（d）、ポリカルボン酸単量体単位（e）等の1単位構造中の水酸基及び／又はカルボキシル基の合計量が3以上の化合物単位を含むことが可能であるが、当該1単位構造中の水酸基及び／又はカルボキシル基の合計量が3以上の化合物単位の含有量の総和は、延伸性等の加工性を考慮すると、0.07モル％以下が好ましく、0.05モル％以下が更に好ましく、0.03モル％以下がより好ましく、0.02モル％以下が特に好ましい。

本発明のグリコール酸共重合体の末端分子構造は限定されないが、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アシル基、アルキル基、アリール、アルコキシ基等が挙げられる。

次に、本発明のグリコール酸共重合体の製造方法の例を説明するが、本発明の共重合体の製造法はこれに限定されるものではない。

即ち、本発明の他の1つの態様においては、下記の工程（A）、（B）及び（C）を包含することを特徴とするグリコール酸

## 43

共重合体の製造方法が提供される。

(A) グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料と、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体、及び場合によってポリオール、ポリカルボン酸及び該ポリカルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応体、とからなる原料混合物を提供し、該原料混合物を20℃～160℃の範囲の反応温度で予備重縮合反応させることによって、重量平均分子量700～5,000のグリコール酸共重合体プレポリマーを含む反応混合物を得る。

(B) 該反応混合物の温度を190℃まで昇温し、その際、該昇温を昇温開始から100分以内に完了する。

(C) 該反応混合物を190℃～300℃の範囲の温度で加熱処理することにより最終重縮合反応を行ない、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を得、その際、該最終重縮合反応を、製造中のグリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも10,000に達するまでの重量平均分子量の増加速度が1時間あたり1,000以上となる条件下で行なう。

以下に、本発明の方法において用いる原料について説明する。



本発明において、出発物質として用いられるグリコール酸とは、グリコール酸の単量体又はそのオリゴマーである。オリゴマーの重量平均分子量は、本発明におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量の測定法と同様の方法で求めた場合、700未満である。したがって、本発明においては、出発物質として、グリコール酸、グリコール酸オリゴマー、グリコール酸誘導体及びグリコール酸オリゴマーの誘導体から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

出発物質として用いられるグリコール酸の誘導体としては、前記のグリコール酸と、炭素数1以上10以下のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール等とのエステルや、グリコール酸の環状2量体エステルであるグリコリド等が挙げられる。

グリコール酸及び／又はその誘導体を単独、又は二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において反応体として用いられるグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸は、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸の単量体又はそのオリゴマーである。オリゴマーの重量平均分子量は、本発明におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量の測定法と同様の方法で求めた場合、700未満である。したがって、本発明においては、反応体として、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸、グリコール

酸以外のヒドロキシカルボン酸オリゴマー、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸誘導体及びグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸オリゴマー誘導体から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合させるグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸としては、炭素数3以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸、芳香族モノヒドロキシモノカルボン酸、芳香族多価ヒドロキシモノカルボン酸、芳香族モノヒドロキシ多価カルボン酸、芳香族多価ヒドロキシ多価カルボン酸、脂肪族多価ヒドロキシモノカルボン酸、脂肪族モノヒドロキシ多価カルボン酸、多価ヒドロキシ多価カルボン酸、ヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸、及びラクトン類を挙げることができる。炭素数3以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸の例としては、乳酸、2-ヒドロキシブタノイックアシッド、2-ヒドロキシペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルブタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルペンタノイックアシッド、2-ヒドロ

キシ-2-ブチルペンタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘキサノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルヘプタニックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルヘプタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-メチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-エチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-プロピルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ブチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ペンチルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘキシルオクタノイックアシッド、2-ヒドロキシ-2-ヘプチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシプロパノイックアシッド、3-ヒドロキシブタノイックアシッド、3-ヒドロキシペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、3-ヒドロキシオクタノイックアシッド、3-ヒドロキシ

シー 3-メチルブタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-  
-メチルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エ  
チルペンタノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチル  
ヘキサノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘキ  
サノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘキサ  
ノイックアシッド、3-ヒドロキシ-3-メチルヘプタノイ  
ックアシッド、3-ヒドロキシ-3-エチルヘプタノイック  
アシッド、3-ヒドロキシ-3-プロピルヘプタノイックア  
シッド、3-ヒドロキシ-3-ブチルヘプタノイックアシッ  
ド、3-ヒドロキシ-3-メチルオクタノイックアシッド、  
3-ヒドロキシ-3-エチルオクタノイックアシッド、3-  
ヒドロキシ-3-プロピルオクタノイックアシッド、3-ヒ  
ドロキシ-3-ブチルオクタノイックアシッド、3-ヒドロ  
キシ-3-ペンチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキ  
シブタノイックアシッド、4-ヒドロキシペンタノイックア  
シッド、4-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、4-ヒド  
ロキシヘプタノイックアシッド、4-ヒドロキシオクタノイ  
ックアシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノイック  
アシッド、4-ヒドロキシ-4-メチルヘキサノイックアシ  
ッド、4-ヒドロキシ-4-エチルヘキサノイックアシッド、  
4-ヒドロキシ-4-メチルヘプタノイックアシッド、4-  
ヒドロキシ-4-エチルヘプタノイックアシッド、4-ヒド  
ロキシ-4-プロピルヘプタノイックアシッド、4-ヒドロ

キシ-4-メチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-エチルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-プロピルオクタノイックアシッド、4-ヒドロキシ-4-ブチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシペンタノイックアシッド、5-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、5-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルヘキサノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-エチルヘプタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-メチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-エチルオクタノイックアシッド、5-ヒドロキシ-5-プロピルオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド、6-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、6-ヒドロキシオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-メチルヘプタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-メチルオクタノイックアシッド、6-ヒドロキシ-6-エチルオクタノイックアシッド、7-ヒドロキシヘプタノイックアシッド、7-ヒドロキシオクタノイックアシッド、7-ヒドロキシ-7-メチルオクタノイックアシッド、8-ヒドロキシオクタノイックアシッド、12-ヒドロキシステアリックアシッド、及び16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッドが挙げられる。芳香族モノヒドロキシモノカルボン酸の例としては、ヒドロキシ安息香酸が上

げられる。芳香族多価ヒドロキシモノカルボン酸の例としては、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、及び3, 5-ジヒドロキシ安息香酸が挙げられる。芳香族モノヒドロキシ多価カルボン酸の例としては、4-ヒドロキシイソフタル酸、5-ヒドロキシイソフタル酸が挙げられる。芳香族多価ヒドロキシ多価カルボン酸の例としては、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸が挙げられる。脂肪族多価ヒドロキシモノカルボン酸の例としては、グリセリン酸、アラボン酸、マンノン酸、ガラクトン酸が挙げられる。脂肪族モノヒドロキシ多価カルボン酸の例としては、リンゴ酸、及びクエン酸が挙げられる。多価ヒドロキシ多価カルボン酸の例としては、ジグリセリン酸、及びマンノ糖酸が挙げられる。ヘテロ原子を含むヒドロキシカルボン酸の例としては、2-ヒドロキシエトキシ酢酸、及び2-ヒドロキシプロポキシ酢酸が挙げられる。ラクトン類の例としては、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトンを挙げることもできる。

これらは単独、又は2種以上混合して用いられる。また、単位構造内に不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物は、そのいずれをも用いることができる。

グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸誘導体としては、

上記のヒドロキシカルボン酸と炭素数1以上10以下の単官能性アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等とのエステル等や、例えばラクチド等のグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸類の環状2量体エステル類や、グリコール酸とグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸類とからなる環状2量体エステル類等が挙げられる。これらは単独、又は2種以上を混合して用いられる。

これらの内、吸水率の増加を抑制し、加水分解速度が低減される、或いは、延伸性等の加工性に優れ、柔軟性を有する成形体を得られることから、好ましくは炭素数3以上のモノヒドロキシモノカルボン酸及び／又はその誘導体、或いは、これらの混合物が用いられ、より好ましくは、炭素数3以上の脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸及び／又はその誘導体、或いは、これらの混合物が用いられ、更に好ましくは乳酸、ラクチド、グリコール酸と乳酸とからなる環状2量体エステル、3-ヒドロキシブチリクアシッド及び／又は $\beta$ -プロピオラクトン、4-ヒドロキシブチリクアシッド及び／又は $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシバレリクアシッド、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド及び／又は $\epsilon$ -カプロラクトン、12-ヒドロキシステアリクアシッド、16-ヒドロキシヘキサデカノイックアシッド又は前記脂肪

族ヒドロキシカルボン酸の誘導体、或いは、前記化合物の混合物が用いられ、原料入手の容易性から、特に好ましくは乳酸、ラクチド、グリコール酸と乳酸とからなる環状2量体エステル、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド及び／又はε-カプロラクトン又は前記脂肪族ヒドロキシカルボン酸の誘導体、或いは、前記化合物の混合物が用いられ、最も好ましくは、乳酸、ラクチド、グリコール酸と乳酸とからなる環状2量体エステル又は乳酸の誘導体、或いは、前記化合物の混合物が用いられる。

本発明において、グリコール酸及び／又はその誘導体、並びに、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物として、本発明の範囲を逸脱しない範囲の量のポリオールや、ポリカルボン酸及び／又はその誘導体等の化合物を原料として用いることが可能である。

このようなポリオールとしては、水酸基を2個以上含む化合物が挙げられ、炭素数2～20のポリオールが好ましい。このようなポリオールとして、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカン



ジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA、カテコール、レソルシノール、1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等の芳香族ジオール、更に、ヘテロ原子を含むジオール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が、更に、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタン-1, 2, 3-トリオール等の脂肪族トリオール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール等の芳香族トリオール、澱粉、グルコース、セルロース、ヘミセルロース、キシロース、アラビノース、マンノース、ガラクトース、キシリトール、アラビニトール、マンニトール、ガラクチトール、ペンタエリスリトール、キチン、キトサン、デキストリン、デキストラン、カルボキシメチルセルロース、アミロペクチン、グリコーゲン等の糖類が挙げられる。

これらは単独で、又は二種以上混合して用いることができる。これらの内、分子内に不斉炭素原子を有し、光学異性体が存在する化合物は、そのいずれをも用いることができる。

これらの内、重縮合中の副反応を抑制する、或いは、得られる共重合体の溶融成形時の熱分解性、或いは、耐熱エージ

ング性を考慮すると、ポリオールとしては、炭素数3以上のジオール、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA、カテコール、レソルシノール、1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等の芳香族ジオールが、より好ましく用いられる。

溶融成形時の熱安定性、或いは、耐熱エージング性に加えて、柔軟性を有する成形体を得られることから、更に好ましくは、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールが用

いられる。

一方、1分子中に水酸基を3個以上有するポリオールは、共重合体の溶融張力を高めるために用いられるが、その効果を安定して発現させるためには、炭素数4以上の化合物、例えば、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタン-1, 2, 3-トリオール等の脂肪族トリオール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール等の芳香族トリオール、グルコース、キシロース、アラビノース、マンノース、ガラクトース、キシリトール、アラビニトール、マンニトール、ガラクトチトール、ペンタエリスリトール等の糖類が、より好ましく用いられる。

これらのポリオールの内、更に好ましくは、炭素数が5以上であって、1分子中に水酸基を3個以下有するポリオール、例えば、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、更に、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の脂肪族トリオールが用いられる。

これらの内、特に好ましくは、ネオペンチルグリコールが

用いられる。

共重合可能なポリカルボン酸として用いられる化合物は、カルボキシル基を2個以上含む化合物が挙げられ、炭素数が2～20のポリカルボン酸が好ましい。このようなポリカルボン酸として、例えば、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,3,6-ヘキサントリカルボン酸等の脂肪族トリカルボン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸等の芳香族トリカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸等のテトラカルボン酸等が挙げられる。これらは単独、又は2種以上混合して用いることができる。

ポリカルボン酸誘導体としては、対応するポリカルボン酸と、炭素数1以上10以下の単官能性アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等とのエステル、グリコール酸とのエステル、対応するポリカルボン酸無水物等の誘導体等が挙げられる。

これらのポリカルボン酸の内、更に好ましくは、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸及び／又はその誘導体、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸等の脂肪族トリカルボン酸及び／又はその誘導体、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸等の芳香族トリカルボン酸及び／又はその誘導体を用いられる。

特に好ましくは、柔軟性を有する成形体を得られることから、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸等の脂肪族トリカルボン酸及び／又はその誘導体を用いられる。

その他、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、アミノ酸、多価アミン、ラクタム等を共重合成分として用いることができる。

アミノ酸としては、炭素数 2 ～ 20 のアミノ酸が好ましい。アミノ酸として、例えば、グリシン、(+) - アラニン、 $\beta$  - アラニン、(-) - アスパラギン、(+) - アスパラギン酸、(-) - システイン、(+) - グルタミンサン、(+) - グルタミン、(-) - ヒドロキシリシン、(-) - ロイシン、(+) - イソロイシン、(+) - リシン、(-) - メチオニン、(-) - セリン、(-) - トレオニン、(+) - バリン、アミノ酪酸、アザセリン、アルギニン、エチオニン等が挙げられる。

多価アミンとしては、炭素数 1 ～ 20 の多価アミンが好ましい。アミンとして、例えば、メチルヒドラジン、モノメチレンジアミン、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。

ラクタムとしては、炭素数 2 ～ 20 のラクタムが好ましい。ラクタムの具体例として、グリシン無水物、プロパンラクタム、 $\alpha$  - ピロリドン、 $\alpha$  - ピペリドン、 $\epsilon$  - カプロラクタム、 $\alpha$  - メチル - カプロラクタム、 $\beta$  - メチル - カプロラクタム、 $\gamma$  - メチル - カプロラクタム、 $\delta$  - メチル - カプロラクタム、 $\epsilon$  - メチル - カプロラクタム、N - メチル - カプロラクタム、

$\beta$  ,  $\gamma$  -ジメチル-カプロラクタム、 $\gamma$  -エチル-カプロラクタム、 $\gamma$  -イソプロピル-カプロラクタム、 $\varepsilon$  -イソプロピル-カプロラクタム、 $\gamma$  -ブチル-カプロラクタム、 $\gamma$  -ヘキサシクロベンジル-カプロラクタム、 $\omega$  -エナントラクタム、 $\omega$  -カプリルラクタム、カプリロラクタム、ラウロラクタム、カプロラク톤の2量体等が挙げられる。

前記の化合物の内、不斉炭素原子を有し、D体、L体、及びD/L混合体が存在し得るものは、そのいずれをも用いることができる。

グリコール酸及び／又はその誘導体、並びに、グリコール酸及び／又はその誘導体と共重合可能な化合物の形態については限定はなく、水溶液などの溶液状、結晶状、液状の性状のものを用いることができる。これらの化合物の溶液を用いる場合、化合物の濃度は特に限定されないが、好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上である。

該原料混合物の組成に関しては、重縮合後に本発明の範囲のグリコール酸共重合体組成となるように適宜決定されるが、該原料混合物が下記式(1)、(2)及び(3)を満足することが好ましい。

$$0.8 \leq (X-1) \leq 0.95 \quad (1)、$$

$$0.05 \leq (X-2) \quad (2)、\text{そして}$$

$$(X-1) + (X-2) + (X-3) + (X-4) = 1 \quad (3)$$

式中：

(X-1) はグリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料の換算モル比を表し、

(X-2) はグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の換算モル比を表し、

(X-3) は場合により用いるポリオール of 換算モル比を表し、そして

(X-4) は場合により用いる、ポリカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原料の換算モル比を表し、

各原料の該換算モル比は、各原料を加水分解することにより得られる単位構造のモル数の、全原料の単位構造の合計モル数に対する比として定義され、

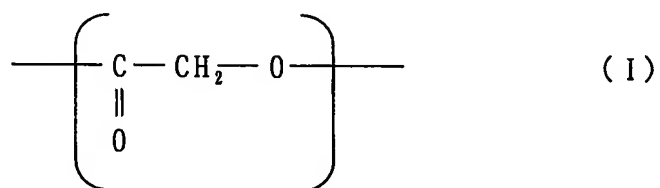
(X-3) と (X-4) は各々独立に0以上である。

ここで、本発明における「単量体単位」、及び本発明の製造方法の工程(A)において用いる原料の「換算モル比」について説明する。

本発明における、化合物の「単量体単位」とは、共重合体又は原料として用いる化合物を加水分解することによって得



られる最小の単位構造を表す。具体的に、グリコール酸及び／又はその誘導体を例にとって説明すれば、本発明の共重合体、及びグリコール酸及び／又はその誘導体中に含まれるグリコール酸単量体単位とは、グリコール酸及び／又はその誘導体中における化学式(I)で示される単位構造のことを表す。



また、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体に関しては、例えば、乳酸及び／又はその誘導体の場合、乳酸単量体単位とは、共重合体、及び乳酸及び／又はその誘導体中における下記化学式(II)で示される単位構造のことを表す。



ポリカルボン酸に関しては、例えば、アジピン酸及び／又はその誘導体の場合、アジピン酸単量体単位とは、共重合体及びアジピン酸及び／又はその誘導体中における下記式(Ⅲ)で示される単位構造のことを表す。



本発明における「換算モル比」とは、各原料化合物（上記の出発原料及び反応体）に関して、単位構造（例えば、上記式(Ⅰ)～(Ⅲ)で表される単位構造）のモル数を個別に算出し、その総和に対する各原料化合物の単位構造のモル数の比として表した値である。なお、モル比の算出においては、原料化合物の内、その単位構造のモル比が0.00005未満の化合物に関しては、当該化合物の単位構造のモル数をゼロとする。

また、換算モル比の算出の際に使用する、個別に算出して得られた原料化合物の単位構造のモル数の総和には、原料化合物に由来する単官能性アルコール類、単官能性カルボン酸

類等の単官能性化合物の含有量は含めない。即ち、原料化合物として、例えば、炭素数1～10の単官能性アルコール類や単官能性カルボン酸類のエステルを用いた場合に、単官能性アルコール類や単官能性カルボン酸類等が、加水分解等により遊離し、原料中に存在することがあるが、そのような単官能性アルコール類及び単官能性カルボン酸類は、換算モル比の算出の際には考慮しない。

本発明において、グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料と、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体（及び場合によってポリオール、ポリカルボン酸及び該ポリカルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物）からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応体とからなる原料混合物中の、ジグリコール酸及び／又はジグリコール酸単量体単位（ジグリコール酸とグリコール酸との縮合によって形成されるエステル中に存在するジグリコール酸単量体単位）の換算モル比は、0.001未満であることが重要であり、好ましくは0.0005未満、更に好ましくは、0.0003未満である。ジグリコール酸及び／又はジグリコール酸単量体単位の換算モル比が0.001を越える場合には、本発明のグリコール酸共重合体を得ることは困難になる。

また、グリコール酸及び／又はその誘導体の換算モル比、

グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の換算モル比が前記数式（１）及び（２）を満足し、更にポリカルボン及び／又はその誘導体の換算モル比が数式

（４）を満足する場合には、高分子量で、耐加水分解性を有する共重合体、或いは柔軟性を有する共重合体を高い重合速度で製造するために、ポリオール（１）の換算モル比を数式（５）を満足する範囲とすることが好ましく、数式（１１）を満足する範囲であることが更に好ましく、数式（１２）を満足することが特に好ましい。

$$\frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.001 \quad (4)、そして$$

$$0 < \frac{(X-3)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.01 \quad (5)、$$

$$0.0002 \leq \frac{(X-3)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.005 \quad (11)、又は$$

$$0.0002 \leq \frac{(X-3)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.003 \quad (12)$$

式中、（X－１）～（X－４）は、上記式（１）～（３）において定義した通りであり、ただし、（X－３）は０を越

え、 $(X-4)$  は 0 以上である。

一方、グリコール酸及び／又はその誘導体の換算モル比、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の換算モル比が前記数式(1)及び(2)を満足し、更に、ポリカルボンの換算モル比が数式(6)を満足する場合には、ポリオール<sub>1</sub>の換算モル比を数式(7)を満足する範囲とすることが好ましく、数式(13)を満足することが更に好ましく、数式(14)を満足することが特に好ましい。

$$0.001 < \frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.088 \quad (6)、そして$$

$$1 \leq \frac{(X-3)}{(X-4)} \leq 2 \quad (7)、$$

$$1 \leq \frac{(X-3)}{(X-4)} \leq 1.7 \quad (13)、又は$$

$$1 \leq \frac{(X-3)}{(X-4)} \leq 1.5 \quad (14)$$

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式(1)～(3)において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  と  $(X-$

4) は各々 0 を越える。

更に高いガスバリアー性を有するグリコール酸共重合体を製造するためには、グリコール酸及び／又はその誘導体の換算モル比、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及び／又はその誘導体の換算モル比、ポリカルボン酸の換算モル比、ポリオールの換算モル比が、数式(8)を満足する範囲とすることが特に好ましい。

$$0.0002 \leq \frac{(X-3) + (X-4)}{(X-1) + (X-2) + (X-3) + (X-4)} < 0.02 \quad (8)$$

式中、(X-1) ~ (X-4) は、上記式(1) ~ (3)において定義した通りであり、ただし、(X-3) は 0 を越え、(X-4) は 0 以上である。

本発明において、上記反応体として多価ヒドロキシモノカルボン酸、モノヒドロキシ多価カルボン酸、多価ヒドロキシ多価カルボン酸、ポリオール、ポリカルボン酸等の 1 単位構造中の水酸基及び／又はカルボキシル基の合計量が 3 以上の化合物単位を用いる場合には、上記反応体の換算モル比の総和は、0.0007 以下が好ましく、0.0005 以下が更に好ましく、0.0003 以下が特に好ましい。前記範囲を超える場合には、得られる共重合体において、延伸性等の加

工性が低下する場合がある。

重縮合に際して、触媒を加えずに実施することができるが、重縮合速度を高める為に、必要に応じて触媒を用いることができる。

触媒としては、元素周期律表 1 ～ 5、8 ～ 10、14、15 族の金属、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属アルコキサイド、金属スルホン酸塩等が挙げられる。尚、本発明でいう周期律表とは国際純正及び応用化学連合無機化学命名法（1989年）で定められた周期律表である。例えば、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、亜鉛、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物、弗化錫、弗化アンチモン、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸錫、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛等の金属塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化銅、水酸化亜鉛等の金属水酸化物等、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸錫、オクタン酸錫、ステアリン酸錫、乳酸鉄、乳酸錫等

の金属カルボン酸塩、マグネシウム、ランタノイド、チタン、ハフニウム、鉄、ゲルマニウム、錫、アンチモン等の金属のアルコキサイド、ジブチルスズオキサイド等の有機金属、メタンスルホン酸錫、トリフルオロメタンスルホン酸錫、p-トルエンスルホン酸錫等の有機スルホン酸塩、アンバーライト、ダウエックス等のイオン交換樹脂が挙げられる。

更に、塩酸、過塩素酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸等の無機酸触媒、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メタンスルホン酸、等の有機酸が挙げられる。

触媒は、これらに限定されるものではなく、一種、又は二種以上を組み合わせることも可能である。

これらの触媒種は、例えば、原料モノマー又は水溶液を含むモノマー溶液に直接添加したり、重縮合物を得た後に添加して使用されるが、この他にも、必要に応じて、水及び／又はヒドロキシカルボン酸存在下で加水分解した後に、原料モノマーや、重縮合物に対して添加して使用してもよい。ここでいう重縮合物は、さらなる溶融重合が可能であれば、分子量等には制限はない。

触媒の使用量は、好ましくは、原料として用いたモノマー1g当たり、金属原子として $1 \times 10^{-10}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下の範囲である。原料として用いたモノマー1g当たりに使用する触媒量が、金属原子として $1 \times 10^{-10}$ モル



未満の場合には、重縮合速度を高める効果が充分に発揮されず、 $1 \times 10^{-2}$ モルを越える場合には、樹脂の着色等の副反応が著しく増大する傾向がある。

重縮合中の熱劣化による着色を抑えるために、着色防止剤を添加して重縮合反応を行ってもよい。着色防止剤は、そのまま、又は適当な液体に溶解又は混合して反応系に添加することができる。着色防止剤の添加時期の制限はなく、原料モノマーの濃縮又は縮合過程から、実質的に重縮合反応が完結するまでの間であれば、いずれの時期に反応系に添加してもよい。添加は一括でも分割でもよい。

重縮合に使用される着色防止剤としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ポリリン酸モノエチルエステル、ポリリン酸ジエチルエステル、ピロリン酸、ピロリン酸トリエチル、ピロリン酸ヘキサメチルアミド、亜リン酸、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,5-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(モノ及びジノニルフェニル)ホスファイト等の

リン酸系化合物等が好ましく用いられる。

これらの着色防止剤は、単独、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。着色防止剤の添加率は、原料のモノマーの合計質量に対して、好ましくは0.0005質量%以上10質量%以下、より好ましくは0.005質量%以上6質量%以下の範囲である。着色防止剤の添加率が10質量%を越えて添加しても着色を防止する効果が増加せず、添加率が0.0005質量%未満では着色を防止する効果が十分に現れない。これらの着色防止剤の添加時期の制限はなく、原料に直接添加するか、重縮合反応の実施途中で添加するか、更には、重合反応終了後に添加することが可能である。

次に、本発明のグリコール酸共重合体を製造する際の、工程(A)、(B)及び(C)について、説明する。

[工程(A)]

グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料と、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体、及び場合によってポリオール、ポリカルボン酸及び該ポリカルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応体、とからなる原料混合物を提供し、該原料混合物を20℃～160℃、好ましくは50℃～160℃、更に好ましくは80℃～160℃の範囲の反応温度で予備重縮合

反応させることによって、重量平均分子量 700 ~ 5,000、好ましくは 1,000 ~ 4,000、より好ましくは 1,200 ~ 3,000 のグリコール酸共重合体プレポリマーを含む反応混合物を得る。

重縮合反応温度が 20℃未満の場合には、反応速度が極めて遅くなる。反応温度が 160℃を越える場合には、重縮合反応速度は速くなるが、得られるグリコール酸共重合体プレポリマー中に副反応で生成するジグリコール酸単量体単位の形成量が増大し、引き続いて実施される重縮合工程において、高分子量化が困難となるばかりでなく、得られるグリコール酸共重合体の熱安定性が低下する。

工程（A）で得られるグリコール酸共重合体プレポリマーの重量平均分子量が 700 未満の場合には、引き続いて行われる高い反応温度における重縮合条件下において、ジグリコール酸単量体単位の形成量を抑制するには不十分である。本工程（A）で得られるグリコール酸共重合体プレポリマーの重量平均分子量が 5,000 を越える場合には、グリコール酸共重合体プレポリマーの組成、共重合化合物の種類及び分子量によっても異なるが、グリコール酸共重合体プレポリマーが析出しやすくなるため、熔融状態での重縮合の継続が困難となる。

工程（A）の反応温度が 20℃以上 160℃以下の範囲であれば、反応中、一定である必要はなく、徐々に昇温、徐々

に降温、又はこれらの組み合わせであってもよい。尚、工程（A）に引き続いて行なう工程（B）においては該反応混合物の温度を190℃まで昇温し、その際、該昇温を昇温開始から100分以内に完了するが、工程（B）の昇温開始時（即ち、工程（A）の終了時）は、グリコール酸共重合体プレポリマーの重量平均分子量が700～5,000の範囲にある間に昇温を開始する時点である。尚、グリコール酸共重合体プレポリマーの重量平均分子量が700に達した後、昇温を複数回繰り返す、或いは昇降温を1回又は2回以上行なう際には、最後の昇温の開始時点を工程（B）の昇温開始時（即ち、工程（A）の終了時）と定義する。

工程（A）の反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、炭素数1～4の低級飽和炭化水素等から選ばれる少なくとも一種の不活性ガス雰囲気下及び／又は減圧下で行うことが好ましい。減圧条件下で反応を実施する場合、グリコール酸共重合体プレポリマーの組成、共重合化合物の種類、反応温度によっても異なるが、圧力は、通常、1.3Pa以上 $1.014 \times 10^5$ Pa以下の範囲である。この際、常圧下で、場合によっては不活性ガスを流通ながら反応を行なう方法、減圧下で、場合によっては不活性ガスを流通させながら反応を行なう方法やこれらの組み合わせ、更には、反応温度及び／又は操作圧力を多段階に調節しながら重縮合させる方法が好ましい。反応は、反応器を

一器又は複数器を組み合わせて行うこともできる。

〔工程（B）〕

工程（B）においては、工程（A）で得られた重量平均分子量700以上5,000以下のグリコール酸共重合体プレポリマーを含む該反応混合物の温度を、工程（A）の反応温度から190℃まで昇温し、その際、該昇温を昇温開始から100分以内、好ましくは80分以内、より好ましくは60分以内に完了する。また、昇温時間の下限については特に限定はないが、好ましくは0.1秒以上、更に好ましくは1分以上である。

昇温後の反応温度が190℃未満の場合、又は190℃までの昇温時間が100分を越える場合には、重縮合反応速度に対するジグリコール酸単量体単位の形成反応速度が十分に小さくないため、引き続いて実施する工程（C）の重縮合反応によって、溶融熱安定性に優れた、高分子量のグリコール酸共重合体を得ることができない。

工程（A）における反応温度から190℃までの反応温度は、100分以内に昇温することができれば、一定速度である必要はない。徐々に昇温しても、前記温度範囲内で一度昇温を停止して一定温度を保った後に、再度昇温することも可能である。

また、工程（B）において、工程（A）終了後、即ち工

程（Ｂ）開始後から反応温度が１９０℃となるまで昇温する際の重量平均分子量の増加速度が、１時間当たりの平均値に換算して３００以上であることが好ましい。前記重量平均分子量の増加速度は、ジグリコール酸単位の形成を抑制する上で高ければ高いほど好ましい。

本工程における昇温の方式は限定されない。例えば、工程（Ａ）の少なくとも一部の反応と、工程（Ｂ）に引き続いて実施する工程（Ｃ）の反応とを同一の反応器で実施する場合には、反応器内部において減圧下で重縮合反応を行いながら昇温する方法、反応器から反応液を一度抜き出し、熱交換器等を経由させた後に、再度反応器に戻す機構を備えた装置を用いて反応器本体及び／又は熱交換器で昇温させる方法等を用いることができる。工程（Ａ）と工程（Ｃ）を異なる反応器で実施する場合には、移送配管中で工程（Ｂ）を実施する等の方法を用いることができる。これらの方法を適宜組み合わせで行ってもよい。

#### 〔工程（Ｃ）〕

工程（Ｃ）は、該反応混合物を１９０℃～３００℃の範囲の温度で加熱処理することにより最終重縮合反応を行ない、重量平均分子量１０，０００以上のグリコール酸共重合体を得、その際、該最終重縮合反応を、製造中のグリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも１０，０００に達する

までの重量平均分子量の増加速度が1時間あたり1,000以上、好ましくは2,000以上、より好ましくは3,000以上となる条件下で行なう。

反応温度は、190℃～250℃が好ましく、190℃～230℃がより好ましい。

反応温度が190℃となった後、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも10,000となるまでの1時間当たりの重量平均分子量の増加量（以下、屢々「M」と略記する）とは、反応温度が190℃となった時点を時間の基準とし、反応温度が190℃となった時点での重量平均分子量をMw1、重量平均分子量が10,000までに要した時間をT1（時間）とすると、下式で示される値のことをいう。

$$M = (10,000 - Mw1) / T1$$

重量平均分子量が10,000以上のグリコール酸共重合体を製造する場合の反応温度が190℃未満の場合、又は反応温度が190℃以上となった後に、重量平均分子量が少なくとも10,000になるまでの重量平均分子量の増加量が1時間あたり1,000未満の場合には、重縮合反応速度に対するジグリコール酸単量体単位の形成反応速度が十分に小さくないために、熔融熱安定性に優れた、高分子量のグリコール酸共重合体を得ることができない。一方、300℃を越

える反応温度で、重縮合を行った場合には、グリコール酸共重合体の熱分解による着色が著しく増加する。

工程（C）において、重量平均分子量が少なくとも10,000となるまでの重量平均分子量の増加量が1時間あたり1,000以上であれば、反応温度が190℃以上300℃以下の範囲において、一定である必要はなく、徐々に昇温しても、徐々に降温しても、これらの組み合わせてもよい。

重縮合反応速度を本発明の範囲内で重縮合を行うための方法は限定されないが、例えば、反応速度を支配する因子として、反応温度、反応圧力、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体が気相部と接触している表面積、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体の攪拌状態等を制御する方法が挙げられる。

反応は、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、炭素数1～4の低級飽和炭化水素等から選ばれる少なくとも一種の不活性ガス流通下及び／又は減圧条件下にて実施することができる。重縮合反応速度を大きくするために、減圧状態で反応を実施することが好ましい。減圧条件下で反応を実施する場合、グリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類、反応温度、触媒の有無、触媒の種類によっても異なるが、通常、1.3 Pa以上1.3×10<sup>3</sup> Pa以下、好ましくは1.3×10 Pa以上9.3×10<sup>2</sup> Pa以下、より好ましくは、6.5×10 Pa以上6.7×



10<sup>2</sup> Pa以下の範囲の圧力で反応を行わせる。この際、不活性ガスを流通させながら反応を行ってもよく、また、本工程における反応温度、反応圧力等の操作条件を、前記の温度及び1時間当たりの重量平均分子量の増加量が本発明の範囲を満たす範囲内で変化させてもよい。

反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体が気相部と接触している表面積は限定されない。共重合体が気相部と接触している表面積は、大きければ大きいほど、反応系内からの縮合水の留出が容易となり、重縮合反応を速やかに進行させることが可能となるため好ましい。

一方、反応時の熔融状態にあるグリコール酸共重合体の攪拌状態は、攪拌状態が向上すればする程、反応系内からの縮合水の留出が容易となり、重縮合反応を速やかに進行させることが可能となるため好ましい。

工程（C）において、重縮合反応に要する時間は、グリコール酸共重合体の重量平均分子量の増加量が、1時間あたり1,000以上となる条件で、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも10,000となる時間であれば限定されない。例えば、反応時間は、好ましくは10分～9時間、より好ましくは30分～4.5時間、更に好ましくは45分～3.5時間である。

工程（C）において、反応温度、反応時間、反応装置等を適宜選択することによって、重量平均分子量50,000以

上である本発明のグリコール酸共重合体を得ることができる。また、工程（C）において、分子量50,000未満のグリコール酸共重合体を得た後、反応温度を下げるなどの方法によって工程（C）の要件を満たさない条件にして重縮合反応を継続して、重量平均分子量50,000以上である本発明のグリコール酸共重合体を得ることも可能である。勿論、工程（C）において、分子量50,000以上のグリコール酸共重合体を得た後、反応温度を下げるなどの方法によって工程（C）の要件を満たさない条件にして重縮合反応を継続して、更に分子量を高めてもよい。

以下、工程（C）に引き続いて行なう重縮合反応について説明する。

工程（C）の終了後、得られたグリコール酸共重合体を、引き続いて190℃以上300℃以下の範囲の反応温度において重縮合反応を継続することができる。

重縮合反応を継続する際の反応時間は任意であり、所望のグリコール酸共重合体の組成、共重合化合物の種類、目的とするグリコール酸共重合体の分子量、使用する重縮合器の形式、反応条件によっても異なる。反応時間は、好ましくは1分以上200時間以下、より好ましくは10分以上150時間以下、更に好ましくは1時間以上120時間以下、最も好ましくは1.5時間以上100時間以下である。

工程（C）に引き続いて行なう重縮合反応において、触媒

の種類、量、反応器、反応条件等を適宜選択することにより、重量平均分子量が10,000を越え1,000,000以下の高分子グリコール酸共重合体を製造することができる。

更に、本発明において、工程（C）終了後、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の2官能性以上のイソシアネート基やエポキシ基を有する化合物を、熔融状態にあるグリコール酸共重合体に添加することも可能である。これらの化合物の量としては、グリコール酸共重合体100重量部に対して0.05～5重量部である。

これらの工程（A）、（B）及び（C）、並びに工程（C）に引き続いて実施される重縮合反応は、同一の反応器で実施してもよく、異なった反応器で実施してもよい。また、各工程はそれぞれ独立して回分式又は連続式の反応様式で行うことができる。

本発明の重縮合反応、更には、本発明の工程（C）の後に引き続いて実施する重縮合反応に用いる反応器には制限はなく、例えば、邪魔板付き又は邪魔板を設けていない撹拌槽型反応器、表面更新型撹拌槽反応器、薄膜型反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重縮合させる多孔板型反応器、ガイドに沿わせて熔融ポリマーを落下させて重縮合を進行させるガイド接触落下式重合器、例えば、ワイヤー式多孔板型反応器等を用いることができる。これらの反応器は、一種又は二種以

上を組み合わせ使用することが可能である。更に、これらと、本発明における昇温速度を達成するための手段として、公知の熱交換器とを組み合わせ使用することも可能である。

反応器として攪拌槽型反応器を用いる場合には、必要に応じて、邪魔板を設置した反応槽を用い、攪拌翼として公知のものを用いることが可能である。

邪魔板の形状、設置方法等には限定はないが、例えば、化学装置 9 月号、p 13（日本国工業調査会発行、1981年）に記載の邪魔板の形状及び設置方法などを用いることができる。

攪拌翼の具体例としては、化学工学便覧第 5 版第 5 刷、p 887～919（日本国丸善株式会社発行、1995年）に記載のプロペラ翼、角度付き平羽根、平羽根、ピッチ付き平羽根、平羽根ディスクタービン翼、湾曲羽根、ファウドラ型翼、ブルマージン型翼、マックスブレンド翼、ヘリカルスクリュウ翼、ヘリカルリボン翼、アンカー翼、スクリュウアンカー翼、パドル翼、らせん翼等の他、化学装置 9 月号、p 11～17（日本国工業調査会発行、1981年）に記載のダブルリボン翼、日本国神鋼パンテック（株）社製商品名ログボーンが挙げられる。

表面更新型攪拌槽反応器の具体例としては、日本国三菱重工（株）製アドバンス リボン リアクタ（AR）（商標）、同社製バーチカル コーン リアクタ（VCR）（商標）、

日本国神鋼パンテック（株）社製ログボーン（LOG BORN）（商標）、日本国（株）日立製作所製ねじり格子翼重合機（商標）、日本国住友重機械（株）社製スーパーブレード（商標）（同芯二軸型攪拌槽）、日本国ニッセン（株）製ビスター（商標）（高粘度攪拌機）等が挙げられる。

表面更新型二軸混練反応器の具体例としては、日本国三菱重工（株）社製横型二軸高粘度反応機（HVR）（商標）、同社製セルフクリーニング式リアクタ（SCR）（商標）、同社製新型セルフクリーニング式リアクタ（N-SCR）（商標）、日本国（株）日立製作所製日立めがね翼式高粘度液処理機（商標）、同社製 格子翼重合機（商標）、日本国住友重機械（株）製 BIVOLAK（商標）（横型二軸反応装置）、栗本鉄工所（株）製 KRC ニーダ（商標）等が挙げられる。

自由落下させながら重合する多孔板型反応器に関しては、例えば、米国特許第 5, 596, 067 号を参照することができる。

ガイド接触落下式重合器に関しては、例えば、米国特許第 5, 589, 564 号、米国特許第 5, 840, 826 号、米国特許第 6, 265, 526 号、及び米国特許第 6, 320, 015 号等を参照することができる。

これらの組み合わせの内、本発明の重縮合反応においては、縦型攪拌槽及び／又は表面更新型攪拌槽反応器を組み合わせ、て重縮合する方法が好ましい。本発明の工程（C）の後に、

引き続いて熔融重縮合反応を実施する場合には、槽型攪拌槽、表面更新型攪拌槽反応器、表面更新型二軸混練反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重縮合させる多孔板型反応器、ガイドに沿わせて熔融ポリマーを落下させて重縮合を進行させるガイド接触落下式重合器を一種又は二種以上を組み合わせて用いる方法が好ましい。

本発明の工程（C）の後に、引き続いて熔融重縮合反応を実施する場合、熔融状態のグリコール酸共重合体に不活性ガスを吸収させた後、減圧下で重縮合させることは、更に好ましい。この場合は、不活性ガスを吸収させずに重縮合した場合に比べて、熔融状態のグリコール酸共重合体に激しい発泡現象が生じ、この現象によって熔融状態のグリコール酸共重合体の内部及び表面における攪拌状態が向上するため、高い重縮合速度でグリコール酸共重合体を得ることができる。

熔融状態のグリコール酸共重合体に吸収させる不活性ガスの具体例としては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、炭素数1～4の低級炭化水素等が挙げられ、好ましくは窒素である。これらのガスは、一種又は二種以上の混合ガスとして用いることができる。

本発明の方法の工程（A）～（C）、又は工程（C）に引き続いて熔融重縮合反応を実施して得られたグリコール酸共重合体を造粒することができる。

グリコール酸共重合体を造粒する方法には制限はないが、

例えば、熔融状態のグリコール酸共重合体を、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス又は炭素数1～4の低級飽和炭化水素等の不活性ガスや、空気等から選ばれる少なくとも一種のガス中で固化させることにより塊状物又はストランドとし、これを、粉碎又は裁断して粒子状、ペレット状等にする方法、水等の液体と接触させることにより、粒子状、ペレット状等にする方法、水等の液体と接触させることにより塊状物とし、この塊状物を粉碎して粒子状にする方法、熔融状態のグリコール酸共重合体を押出機に移してペレット化する方法等が挙げられる。熔融状態のグリコール酸共重合体を水等の液体と接触させる方法は、何ら限定されるものではなく、例えば、熔融状態のグリコール酸共重合体を水に滴下して固化させることにより、球状のペレットが得られる。

造粒されたグリコール酸共重合体の粒子形状やペレット形状には制限はないが、一般的な形状は、粉末状、粉碎状、チップ状、球状、円柱状、タブレット状、マール状等である。グリコール酸共重合体の粒子径は制限されない。一般的には、固体状のポリマーの粒子径は小さいほど、表面積が増大するため、重合反応面では有利であるが、取り扱い性が低下するため、通常、 $10\mu\text{m} \sim 20\text{mm}$ 、好ましくは、 $0.1\text{mm} \sim 10\text{mm}$ である。

造粒を、水等の液体と接触させることにより行う場合には、

引き続いて、公知の方法により乾燥を行ってもよい。

本発明で得られるグリコール酸共重合体が結晶性である場合には、グリコール酸共重合体を、以下の (i) ~ (iii) のいずれかの処理に付した後、固相重合を行うことは好ましい様式である： (i) 造粒後に結晶化処理を行なう、(ii) 結晶化処理した後に造粒を行なう、又は (iii) 結晶化処理と造粒を同時に行う。

良好な結晶性を与えるためには、固相重合を行う際に、グリコール酸単量体単位の量は、上記成分 (a)、(b) 及び (c) の合計 100 モル％に対して、82 モル％以上であることが好ましく、83 モル％以上がより好ましく、85 モル％以上が特に好ましい。

造粒されたグリコール酸共重合体を結晶化処理する方法には制限はなく、公知の方法が利用できる。例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、炭素数 1 ~ 4 の低級飽和炭化水素等の不活性ガス、及び空気等のガスから選ばれる 1 種又は 2 種以上からなるガスの雰囲気下、流通下、減圧下若しくは加圧下、又はこれらの組み合わせにおいて、機械的攪拌及び／又は流動を行いながら加熱することにより結晶化させる方法、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、炭素数 1 ~ 4 の低級飽和炭化水素等の不活性ガス、及び空気等から選ばれる少なくとも一種のガス雰囲気下又は流通下、加圧下



又は減圧下、若しくはこれらの組み合わせにおいて、気体による攪拌、流動を行いながら加熱することにより行う方法、結晶化させる温度において固体状のグリコール酸共重合体が溶解しない液体、例えば、水、アルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類等と接触させる方法等が用いられる。

更に、結晶化処理の方法として、静置状態で行う方法、機械的攪拌を加えつつ行う方法（例えば、攪拌翼を用いる方法）、縦型、横型、或いは、斜め型の槽又は塔自体を回転、或いは振動させることにより固体混合をさせつつ行う方法、縦型、或いは、斜め型の槽又は塔の上部より下部へ、或いは、下部より上部へ移相しながら行う方法、気体により流動させつつ行う方法等が挙げられる。

結晶化処理する際の温度は、グリコール酸共重合体の共重合化合物の種類、組成比等により異なるが、グリコール酸共重合体のガラス転移温度以上、かつ、220℃以下の範囲である。この結晶化処理は、多段階に分けて実施することもできる。グリコール酸共重合体の結晶化処理に要する時間は任意である。一般的には、0.5分以上10時間以下、好ましくは、1分以上8時間以下、より好ましくは、5分以上6時間以下である。結晶化処理は、回分式及び／又は連続式の反応様式で行うことができる。また、多段階に分けて実施することもできる。

結晶化処理後のグリコール酸共重合体を、以下本明細書では、「結晶化グリコール酸共重合体」と称す。

固相重合に供する際の結晶化グリコール酸共重合体の重量平均分子量は、本発明の特徴を発現させる上から、10,000～500,000であり、十分な機械強度を有する高分子量グリコール酸共重合体を、安定的に、大きな重合速度で生産するためには、結晶化グリコール酸共重合体の重量平均分子量は、25,000～300,000が好ましく、30,000～200,000がより好ましく、40,000～150,000が最も好ましい。重量平均分子量が500,000を超える場合には、グリコール酸共重合体を製造するための溶融状態における重縮合時間が増加し、グリコール酸共重合体の着色を招く場合がある。

固相重合反応は、不活性ガス流通下、減圧下又は加圧下若しくはこれらの組み合わせで行うことができる。この際、重合により生成する水を除去することが必要であるため、不活性ガス流通下及び／又は減圧下で行うことが好ましい。固相重合を不活性ガス流通下で行う場合、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス、炭素数1～4の低級飽和炭化水素等から選ばれる1種又は2種以上からなるガスが挙げられる。流通させる不活性ガスは、含水量ができるだけ低く、実質的に無水状態の乾燥ガスが好ましい。この場合、ガスをモレキュラーシーブ

等やイオン交換樹脂等を充填した層に流通させる、又はガスを低温に冷却することにより脱水して使用することができる。流通ガスの含水量を露点で示すと、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $-40^{\circ}\text{C}$ 以下である。

流通ガスの流量は、結晶化グリコール酸共重合体の形状、粒径、結晶性、反応温度、減圧度を考慮し、十分に重量平均分子量が高いグリコール酸共重合体を得ることができる程度に生成した水を留去することができればよい。一般的に、流通するガスの流量が多いほど、生成した水を除去する効率が上がるが、通常、結晶化プレポリマー1g当たり、常圧換算で $0.0005\text{ ml/分}$ 以上 $3000\text{ ml/分}$ 以下、好ましくは、 $0.001\text{ ml/分}$ 以上 $2500\text{ ml/分}$ 以下、より好ましくは、 $0.0015\text{ ml/分}$ 以上 $2000\text{ ml/分}$ 以下、最も好ましくは、 $0.002\text{ ml/分}$ 以上 $500\text{ ml/分}$ 以下である。

固相重合反応を減圧下で行う場合、反応系内の減圧度は、実質的に固相重合反応の進行を維持して、十分に高い重量平均分子量を有するグリコール酸共重合体を得られればよい。重合速度及び到達重量平均分子量の観点から、好ましい減圧度は $13.3\text{ Pa}$ 以上 $1.33 \times 10^3\text{ Pa}$ の範囲である。加圧下で固相重合反応を行う場合、反応系内の圧力は、実質的に固相重合反応の進行を維持して、十分に高い重量平均分子量を有するグリコール酸共重合体を得られる範囲内であれば

よい。例えば、加圧下で反応を行なう際の圧力は常圧を超え 1 M p a 以下の範囲であることが好ましく、常圧を超え 0 . 5 M p a 以下の範囲であることが更に好ましい。

固相重合を行う際の反応温度は、反応系に存在する結晶化グリコール酸共重合体を実質的に固体状態を維持していれば制限されないが、重合速度を考慮して、100℃以上、且つ結晶化グリコール酸共重合体の融点以下であることが好ましく、より好ましくは120℃以上、且つ結晶化グリコール酸共重合体の融点－5℃以下、更に好ましくは140℃以上、且つ結晶化グリコール酸共重合体の融点－10℃以下の温度範囲である。この際、固相重合を行う際の反応温度は、前記した温度の範囲内であれば、反応中一定である必要はない。

固相重合反応中、分子量の増加やアニール効果により結晶化グリコール酸共重合体の融点が上昇する場合、その時点における結晶化グリコール酸共重合体の融点の範囲まで反応温度を上げて固相重合反応を実施することも可能である。

固相重合反応は、回分式及び／又は連続式の1種又は2種以上の反応装置を組み合わせて行うことができる。

固相重合を行う反応装置については特に限定はなく、従来公知の乾燥器、例えば、化学工学便覧第5版第5刷、p 673～691（日本国丸善株式会社発行、1995年）に記載の並行流バンド、トンネル乾燥器、通気バンド乾燥器、噴出流乾燥器、通気型（移動層）乾燥器、円筒及び溝型攪拌乾燥器、捏和乾

燥器、円盤乾燥器、回転乾燥器、通気回転乾燥器、流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器、噴霧乾燥器、気流乾燥器、多円筒乾燥器、或いは他にホッパー型の乾燥器等挙げられる。

本発明により得られる固相重合後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、通常、1,000,000以下である。

本発明の工程（A）、（B）及び（C）からなる一連の重縮合工程と、その後に引き続いて実施することが可能な熔融重縮合、及び固相重合は、連続的に行っても良いし、分割して行っても良い。

本発明で得られるグリコール酸共重合体は、必要に応じ、重縮合反応後に無水酢酸等の酸無水物、エポキシ化合物等と反応させて、末端変成を行うことも可能である。

本発明に用いられる重縮合器の材質には制限はなく、通常、ガラス、ステンレススチール、カーボンスチール、ニッケル、ハステロイ、チタン、クロム、ジルコニウム、その他合金や耐熱性の高いポリマー材料等から耐食性等を考慮して選択される。重縮合器の表面は、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄、アルカリ洗浄等、必要に応じて種々の処理がされていてもよい。

本発明のグリコール酸共重合体には、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、紫外線防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、核剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。これらの添加剤の量としては、グリコール酸共重合体の質量に対し、通常0.0005～40質量%であり、好ましくは、0.

0.01～30質量%である。

本発明によって得られるグリコール酸共重合体は、溶融させて種々の容器などの成形体、延伸又は未延伸のフィルム又はシート、発砲体、繊維等に加工することができる。必要に応じて、成形後に、熱処理等を施すこともできる。

成形体としては、例えば、飲料、化粧品、洗剤のボトル、使い捨てのカップ、トレー等の容器、保冷箱や各種カートリッジのケーシング、農業用の植木鉢や育成床、掘り出し不要のパイプや仮止め材料、ブロック等の建材・土木材料、ボールペン・シャープペン・鉛筆等文具、ゴルフ用ティー等の部材等が挙げられる。フィルム又はシートとしては、例えば、農業用マルチフィルム、ショッピングバッグ、包装用フィルム、ラップフィルム、種々のテープ、肥料袋等が挙げられる。発砲体としては、例えば、食品トレー、緩衝剤、断熱材等が挙げられる。繊維としては、例えば、釣り糸、漁網、不織布、縫合糸等が挙げられる。特殊な例としては、肥料に配合して、遅効性の肥料等、各種配合剤や、農業用、或いは、肥料用のカプセル等としても使用することができる。

得られた成形体は、必要に応じて、帯電防止剤、防曇性を向上させる目的でコーティングやコロナ処理等の各種表面処理等を施してもよい。シール適性、防湿性、ガスバリアー性、印刷適性等を向上させる目的で、ラミネート加工、コーティング加工、アルミニウム等の真空蒸着等を施すことも可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、これらの実施例及び比較例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例及び比較例における種々の測定は、以下に示す方法により行う。

(1) グリコール酸共重合体を構成するモノマー単位の量

(1-1) 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析装置を用い、以下の条件により、ジグリコール酸単量体単位の量を求める。

具体的には、グリコール酸共重合体を微粉碎した後に、80℃、 $1 \times 10^2$  Paで6時間乾燥してから5gを秤量し、室温で20mlの8N-NaOH水溶液10mlにて48時間加水分解し、濃塩酸水溶液12.5mlを加えて酸性条件とした水溶液をサンプル水溶液とする。

サンプル水溶液を、0.75質量%の燐酸水溶液を溶離液として、カラム温度40℃、溶離液流量1ml/分の条件下でカラム(カラム構成は、日本国昭和電工(株)製RSpak(登録商標)KC-811を2本直列で接続したものからなる)を通し、UVディテクター(波長210nm)にて検出された、対応するジグリコール酸に相当するピークの吸光度を測定する。

ポリマー中に存在するジグリコール酸単量体単位の量は、

別途作成したジグリコール酸の検量線を用いて、前述の乾燥して秤量した樹脂質量中に存在するジグリコール酸単量体単位の量を、乾燥樹脂 1 g 中のジグリコール酸単量体単位の含有モル量で算出する。

(1-2) グリコール酸共重合体を構成するジグリコール酸単量体単位以外のモノマー単位の量

80℃、 $1 \times 10^2$  Pa で 6 時間乾燥したグリコール酸共重合体 30 mg に対して 1 ml の割合で重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を加えてグリコール酸共重合体の重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶液を得、この溶液に基準物質としてテトラメチルシランを極く少量添加したものを測定試料とする。この測定試料を用いて、400 MHz (日本国日本分光社製  $\alpha$ -400) の  $^1\text{H}$ -NMR の測定を積算回数 500 回にて行い、得られた結果を解析してジグリコール酸単量体単位以外のモノマー単位の量をモル比で算出する。

次いで、上記 (1-1) 及び (1-2) で得られた、グリコール酸共重合体 1 g 中に含有されるジグリコール酸単量体単位の含有モル量、及びグリコール酸共重合体を構成するジグリコール酸単量体単位以外の化合物単位のモル比の計算結果、更に、各化合物単位の式量を用いて、計算により、上記乾燥した樹脂 1 g を構成する各化合物単位の含有率をモル%で算出する。ここで、本発明の共重合体は分子量が十分に高



いため、末端構造は無視し得る。したがって、共重合体が共重合化合物単位のみからなるものとして計算する。

上記の方法は、通常行われる計算方法であるが、以下にその計算方法を例示する。

グリコール酸共重合体 (Y) が、グリコール酸単量体単位、グリコール酸単量体単位以外の単一のヒドロキシカルボン酸単量体単位、ジグリコール酸単量体単位、及び単一のポリオール単量体単位から構成されるものとし、グリコール酸単量体単位の式量を  $\alpha 1$ 、グリコール酸単量体単位以外の単一のヒドロキシカルボン酸単量体単位の式量を  $\beta 1$ 、ジグリコール酸単量体単位の式量を  $\gamma 1$ 、単一のポリオール単量体単位の式量を  $\delta 1$  とする。

上記 (1-1) で求められたジグリコール酸単量体単位の含有量 (モル) が  $M 0 1$  であり、上記 (1-2) で求められたグリコール酸単量体単位、グリコール酸単量体単位以外の単一のヒドロキシカルボン酸単量体単位、及び単一のポリオール単量体単位のモル比がそれぞれ、 $M 1$ 、 $M 2$ 、 $M 3$  であるものとする。

グリコール酸共重合体 (Y) 1 g 中のジグリコール酸単量体単位を除いた重量 [Z] (g) は、下記式で示される。

$$Z = 1 - \gamma 1 \times M 0 1$$

また、グリコール酸共重合体 (Y) の [Z] 中のジグリコール酸単量体単位を除いた化合物単位の平均式量 (MA) は、

下記式で示される。

$$MA = (\alpha_1 \times M_1 + \beta_1 \times M_2 + \delta_1 \times M_3) / (M_1 + M_2 + M_3)$$

これより、グリコール酸共重合体（Y）の〔Z〕中のグリコール酸単量体単位の含有モル数〔M<sub>11</sub>〕、グリコール酸単量体単位以外の単一のヒドロキシカルボン酸単量体単位の含有モル数〔M<sub>21</sub>〕、単一のポリオール単量体単位の含有モル数〔M<sub>31</sub>〕は、それぞれ下記数式で表される。

$$M_{11} = (Z / MA) \times M_1 / (M_1 + M_2 + M_3)$$

$$M_{21} = (Z / MA) \times M_2 / (M_1 + M_2 + M_3)$$

$$M_{31} = (Z / MA) \times M_3 / (M_1 + M_2 + M_3)$$

得られたM<sub>11</sub>、M<sub>21</sub>、M<sub>01</sub>、M<sub>31</sub>は、共重合体1g中に含有されるグリコール酸単量体単位、グリコール酸単量体単位以外の単一のヒドロキシカルボン酸単量体単位、ジグリコール酸単量体単位、並びに、単一のポリオール単量体単位のモル数であり、これらの値を用いて、各化合物単位の含有率を算出する。

（2）グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長

80℃、1×10<sup>2</sup>Paで6時間乾燥したグリコール酸共重合体30mgに対して1mlの割合で重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を加えてグリコール酸共重合体の重

水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶液を得、この溶液に基準物質としてテトラメチルシランを極く少量添加したものを測定試料とする。この測定試料を用いて、日本国日本分光社製  $\alpha-400$  を測定装置を用い、プロトン完全デカップル条件における  $^{13}\text{C}-\text{NMR}$  の測定を積算回数 10,000 回の条件で行う。

得られた、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位が隣り合った 2 連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値を  $\alpha$  とし、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位とグリコール酸単位とが隣り合った 2 連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値、及びグリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単位とヒドロキシカルボン酸単位を除くその他の構造単位とが隣り合った 2 連鎖由来のカルボニル基のピークの積分値の総和を  $\beta$  として、下記式 (9) によって、平均連鎖長  $r$  を求める。

$$r = \alpha / \beta + 1 \quad (9)$$

### (3) グリコール酸共重合体の重量平均分子量

日本国東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析装置 8020 GPC システムを用い、以下の条件により求める。

使用する溶媒として、予め、80 mM のトリフルオロ酢酸ナトリウム (日本国和光純薬社製試薬) を溶解したヘキサフ

ルオロイソプロパノールを調製しておく。具体的には、ヘキサフルオロイソプロパノール 1000 g に対して、トリフルオロ酢酸ナトリウム 6.48 g を溶解して溶液（以下、「溶離液」と略記する）を調製する。

評価用グリコール酸共重合体の試料溶液としては、80℃、 $1 \times 10^2$  Pa で6時間乾燥したグリコール酸共重合体 20 mg を精秤した後、前記溶離液 3 g に溶解し、その後、0.2  $\mu$ m のフィルターにて濾過したものを用いる。

カラム温度 40℃にて、溶離液を流量 1 ml / 分の条件下でカラム（カラム構成は、ガードカラムとして日本国東ソー（株）社製 T s k g u a r d c o l u m n H H R - H（登録商標）を用い、日本国東ソー（株）製 T s k g e l（登録商標）G 5 0 0 0 H H R、及び日本国東ソー（株）製 T s k g e l（登録商標）G 3 0 0 0 H H R の各 1 本ずつを直列に配置]を通し、分子量 1, 577, 000、685, 000、333, 000、100, 250、62, 600、24, 300、12, 700、4, 700、1, 680、1140 の、分子量既知の英国 P o l y m e r L a b o r a t o r i e s 社製単分散ポリメタクリル酸メチル標準物質、及びメタクリル酸メチルモノマー（分子量 100）の R I 検出による溶出時間から求めた検量線を予め作成し、その溶出時間から重量平均分子量を算出する。

（４）グリコール酸共重合体の融点

J I S K 7 1 2 1 に準じて求める。

具体的には、米国パーキンエルマー（株）製 D S C - 7 を用い、80℃、 $1 \times 10^2$  Pa で6時間乾燥したグリコール酸共重合体を-20℃から10℃/分の昇温速度で250℃まで昇温させて得られるD S C 曲線より求める。この際、融解ピークが複数存在する場合には、最も高温側にあるピークのピークトップ温度を融点とする。

（5）グリコール酸共重合体の溶融熱安定性

攪拌翼を取り付けたフラスコにグリコール酸共重合体試料 7.5 g を仕込み、室温条件下で系内を乾燥窒素で置換し、次いで、緩やかに攪拌を行いながら、真空条件下、80℃、 $1 \times 10^2$  Pa で6時間乾燥する。乾燥終了後、系内を乾燥窒素で常圧とし、攪拌を継続しながら240℃に昇温し、グリコール酸共重合体を溶融する。235℃に達した後、5分後にサンプリングする。サンプリングにより得られたグリコール酸共重合体の着色度を下記の手順にて評価する。色調を溶融熱安定性の目安とする。

（グリコール酸共重合体の着色度の評価）

上記項目（3）（重量平均分子量の測定）におけるのと同様にしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーを行い、但し、検出器として波長350 nm 設定したUV検出器（日本国東ソー社製UV8020）を接続し、その際、検出されるカウント数を着色度値として評価する。

カウント数（着色度）は低いほど、グリコール酸共重合体の色調の評価が優れ、従って、熔融熱安定性が優れる。全カウント数と目視でのグリコール酸共重合体の色調は、以下のように対応する。

カウント数（着色度）が50未満の場合には、グリコール酸共重合体は白色～淡黄色であり、カウント数が50以上100以下の場合には、該共重合体は黄色であり、カウント数が100を越える場合には、該共重合体は褐色～黒褐色である。

#### （6）熔融成形シートのガスバリアー性の評価

##### （熔融成形シートの作製）

グリコール酸共重合体を、130℃に設定した窒素循環恒温乾燥機中で含有水分量が200ppm以下になるまで、約2時間、乾燥を行う。次いで、240℃に設定した加熱プレス機で5分間、加熱、加圧した後、25℃に設定した冷却プレスで冷却し、厚み200μmの熔融成形シートを得る。

##### （ガスバリアー性評価）

ガスバリアー性は、前記の熔融成形シートを試料として、酸素ガス透過度を測定する。

酸素ガス透過度の測定は、測定装置として米国m o c o n社製酸素透過率測定装置O X - T R A N 2 0 0 H型を使用し、J I S K 7 1 2 6 B法に準拠して測定する。すなわち、厚み200μmの上記熔融成形シートを、一辺120mmの正

方形状に切り出してサンプルとし、温度 23℃、相対湿度 65% の条件で試験を行う。酸素ガス透過度の値は、サンプルについて酸素ガス透過度が平衡値となった値を用い、厚み 10  $\mu\text{m}$  に換算した値 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) で示す。

酸素ガス透過度が低ければ低いほど、ガスバリアー性が高いことを表す。

酸素ガス透過度が 10 以下の場合には、ガスバリアー性が極めて高い、前記透過度が 10 を越え、20 以下の場合には、ガスバリアー性が高い、酸素ガス透過度が 20 以上の場合には、ガスバリアー性が低い、ことを表す。

#### (7) 溶融成形シートの機械物性の評価

##### (溶融成形シートの作製)

グリコール酸共重合体を、130℃ に設定した窒素循環恒温乾燥機中で含有水分量が 200 ppm 以下になるまで、約 2 時間、乾燥する。次いで、240℃ に設定した加熱プレス機で 5 分間、加熱、加圧した後、25℃ に設定した冷却プレスで冷却し、厚み 200  $\mu\text{m}$  の溶融成形シートを得る。

##### (溶融成形シートの強度の評価)

厚み 200  $\mu\text{m}$  の上記溶融成形シートを、一辺 100 mm の正形状に切り出してサンプルとし、温度 23℃、相対湿度 65% の条件で下記の試験を行う。

向かい合った辺を、幅 100 mm、挟み込むシートの奥行きが 10 mm となるように金属製治具で挟み込み、治具を取

り付けた向かい合う辺のシートの線対称中心線を基準として、治具どうしが90度の角度をなすまでシートを曲げる。この操作を前記シートの中心線を基準として同一方向に5回まで行う。シートの強度は、シートが破損した時の曲げ回数を数値として示す。5回目の試験でシートが破損した場合及び5回までの試験によりシートが破損しなかった場合は5以上とする。

シートの強度が3以下の場合には、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度が不十分であり、4以上の場合には、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有することを表す。

#### (8) 溶融成形シートの土中崩壊性の評価

生分解性は、土壌中での崩壊性試験によって評価することができる。土壌中での崩壊性試験は以下の手順にしたがって行う。

前記項目(7)における「(溶融成形シートの製作)」に記載の方法により作成したシートを、縦30mm、横100mmの短冊状に切り出し、畑地の土壌中、深さ約10cmのところに埋設し、3ヶ月毎に掘り出してその形状を確認する。形状が崩れ始める時期を観察し、12ヶ月以内に崩壊を始めた場合を、「土中崩壊性有り」と評価する。



(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

留出管及び平羽根型攪拌翼を備えた内容積350mlの邪魔板付きパイレックスガラス製セパラブルフラスコに、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を332g、90質量%L-乳酸水溶液を58g、及び原料水溶液に対して0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。

仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.84、乳酸の換算モル比は0.16である。

その後、セパラブルフラスコを温度150℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分200回転として窒素気流下にて、1.5時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $2.5 \times 10^4$  Paで0.5時間、 $1.0 \times 10^4$  Paで50分、 $5.0 \times 10^3$  Paで50分、 $2.0 \times 10^3$  Paで50分重縮合反応を実施した。この間、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4$  Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した（工程（A））。本工程終了後のグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測

定した結果、重量平均分子量は、1,900であった。

攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した（工程（B））。反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は、2,100であった。

引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間が2.5時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量13,800のグリコール酸共重合体を得た（工程（C））。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は100分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,740であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

#### （b）低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合

内径70 mm、有効長さ250 mmのパイレックスガラス製円筒状チューブに、上記で得られた低分子量グリコール酸共重合体25 gを仕込み、加熱用面ヒーターを有するガラスチューブオーブン（日本国柴田科学（株）製GTO-350

R G) にセットした。室温条件下、内部を窒素置換した後に、内部の円筒状チューブの回転を開始し、反応温度 200℃ に昇温し、圧力  $2.6 \times 10 \text{ Pa}$  で 12 時間熔融重縮合を行った後、乾燥窒素で常圧とし、冷却、固化して内容物（得られグリコール酸共重合体）を取り出した。

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 123,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 83.97 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を 16.00 モル% 含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.08、着色度は 28 であった。

（d）グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 36 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、 $9.1 (\text{cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 4 であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有するものであると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 1 に示す。

## 実施例 2

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.89、乳酸の換算モル比は 0.11 である）。これ以外は実施例 1 の項目（a）と同様に、重縮合操作（工程（A）、（B）及び（C））を行い、重量平均分子量 13,800 のグリコール酸共重合体を製造した。工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,100 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 100 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量

の増加量は4,740であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理

内径70mm、有効長さ250mmのパイレックスガラス製円筒状チューブに、上記で得られた低分子量グリコール酸共重合体35gを仕込み、加熱用面ヒーターを有するガラスチューブオーブン(日本国柴田科学(株)製GTO-350RG)にセットした。室温条件下、内部を窒素置換した後に、内部の円筒状チューブの回転を開始し、反応温度200℃に昇温し、圧力 $2.6 \times 10$  Paで3.5時間、熔融重縮合を行った後、乾燥窒素で常圧として室温まで冷却した。

引き続き、パイレックスガラス製円筒状チューブの回転を継続させながら、乾燥窒素条件下にて、130℃で5時間加熱処理して結晶化させた後、冷却、固化して、結晶化した重量平均分子量43,200のグリコール酸共重合体を取り出した。

得られたグリコール酸共重合体を粉碎し、篩にかけて、粒径100~300 $\mu$ mの結晶化グリコール酸共重合体粉碎物(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-1」、と略記す

る)を得た。この結晶化グリコール酸共重合体P-1の融点は185℃であった。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

内径40mm、有効長さ50mmのSUS316製円筒状縦型反応器に、粉碎した結晶化グリコール酸共重合体P-1の25gを充填し、反応圧力 $1.013 \times 10^5$ Pa(常圧)にて、流量が30NL/分(常圧下、25℃での測定値)、露点温度が-95℃の窒素ガスを、170℃に加熱して流通させながら、30時間反応させた。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は186,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.97モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を11.00モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は29であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は $8.0(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。

更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表1に示す。

### 実施例 3

#### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を21g、及び原料水溶液に対して0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.3 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.94、乳酸の換算モル比は0.06である）。これ以外は、実施例1と同様に工程（A）の重縮合操作を行った。工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4$  Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示した。本工程（A）終了後のグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は、1,900であった。

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温

度 190℃まで 25 分かけて徐々に昇温した（工程（B））。反応温度が 190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は、2,100 であった。

引き続き、反応温度を 225℃まで 20 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 600 回転に変更し、減圧度  $4.0 \times 10^2$  Pa にて、190℃を越えた後の合計反応時間が 2.5 時間になるまで反応を継続して、重量平均分子量 16,300 のグリコール酸共重合体を得た（工程（C））。この際、反応液の温度が 190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 80 分であり、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、5,925 であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、反応温度を 225℃とした以外は、実施例 2 の項目（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 46,300、融点 209℃のグリ



コール酸共重合体（以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-2」、と略記する）を製造した。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-2 を用いて、実施例 2 の項目（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、182,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 93.97 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を 6.00 モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.02、着色度は 29 であった。

（d）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 43 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、7.2 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 1 に示す。

## 実施例 4

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 338 g、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッドを 51 g、及び原料水溶液に対して、0.03 質量% の塩化第 1 錫（モノマー 1 g 当たり錫金属原子として  $2.1 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.89、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッドの換算モル比は 0.11 である）。これ以外は、実施例 2 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量 13,000 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,100 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 105 分で

110

あった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,514であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量42,900、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-3」、と略記する)を製造した。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

得られた結晶化グリコール酸共重合体P-3を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は167,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.97モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単量体単位

## 111

11.00モル%を含有し、6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.03、着色度は29であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は $8.1(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表1に示す。

## 実施例 5

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を338g、3-ヒドロキシブチリックアシッドを30g、及び原料水溶液に対して0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム(モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル)を仕込んだ(仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール

酸の換算モル比は0.89、3-ヒドロキシブチリックアシッドの換算モル比は0.11である）。これ以外は、実施例2と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量13,700のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4$  Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900、反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は100分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,740であった。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量43,000、融点184℃のグリコール酸共重合体（以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-4」、と略記する）を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-4 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 179,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.97 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である 3-ヒドロキシブチリックアシッド単量体単位 11.00 モル%を含有し、3-ヒドロキシブチリックアシッド単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.02、着色度は 28 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 39 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、8.0 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 1 に示す。

## 比較例 1

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。

仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.89、乳酸の換算モル比は 0.11 である。

その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 200 回転として窒素気流下にて、1.5 時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を 150℃ のままで、 $5.0 \times 10^4$  Pa で 1 時間、 $2.5 \times 10^4$  Pa で 0.5 時間、 $1.0 \times 10^4$  Pa で 20 分重縮合反応を実施した。この間、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した。

本工程終了後のグリコール酸共重合体を少量サンプリングしての分子量測定した結果、重量平均分子量は 400 であっ

た。

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして測定した結果、重量平均分子量は600であった。

引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間が2.5時間反応になるまで継続し、重量平均分子量12,200のグリコール酸共重合体を得た。

この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は120分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,700であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量43,800、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸



共重合体 P-5」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-5 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 109,000 であり、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.86 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.13 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を 11.01 モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.02、着色度は 34 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は  $8.2 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$  であり、良好なガスバリアー性を有していた。溶融成形シートの強度は 4 であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。しかし、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 175 であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表 2 に示す。

## 比較例 2

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 10.2 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.3 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.97、乳酸の換算モル比は 0.03 である）。これ以外は、実施例 3 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量 16,300 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示した。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1,900、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、2,100 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 80 分であっ

た。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、5,925であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を、反応温度を230℃とした以外は、実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量46,300、融点225℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-6」、と略記する)を製造した。

引き続き、以下の手順で固相重合反応を行った。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

得られた結晶化グリコール酸共重合体P-6を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は164,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位96.97モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を3.00モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.01、着色度は33であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は、 $7.0 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ と、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートは土中崩壊性を有し、溶融成形シートの強度は5以上で容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有するものであったが、溶融熱安定性を評価した結果、着色度は115で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表2に示す。

比較例 3

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を290g、90質量%L-乳酸水溶液を98.5g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.73、乳酸の換算モル比は0.27である）これ以外は、実施例1と同様に工程（A）、（B）、及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量13,800のグリコール酸共重合体を製造した。

## 120

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は  $146^\circ\text{C}$  とほぼ一定値を示した。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は  $1,900$ 、反応温度が  $190^\circ\text{C}$  に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は  $2,100$  であり、反応温度が  $190^\circ\text{C}$  を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が  $10,000$  に到達するまでに要した時間は  $100$  分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は  $4,740$  であった。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合

実施例 1 の項目（b）記載と同様の方法で熔融重縮合を行った。

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は  $122,000$ 、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位  $72.96$  モル％、ジグリコール酸単量体単位  $0.03$  モル％、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を  $27.01$  モル％含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は  $1.14$ 、着色度は  $33$  であった。

（d）グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した

1 2 1

結果、着色度は 3 9、溶融成形シートの強度は 4 で、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有していた。また、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、3 5 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) でガスバリアー性は低かった。

分析値及び評価結果を表 2 に示す。

#### 比較例 4

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

グリコール酸及び乳酸をそれぞれ個別の装置で重縮合反応させ、途中で 2 つの低分子量重合物を混合して反応を実施した。具体的には以下のようにした。

(a-1) 留出管及びアンカー翼を備えた内容積 1 0 0 ml の邪魔板付きパイレックスガラス製セパラブルフラスコに、9 0 質量% L-乳酸水溶液 6 0 g を仕込んだ後に、窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度 1 3 0 ℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 2 0 0 回転として窒素気流下で 1 . 5 時間保持して脱水を行った。この後、反応温度を 1 3 0 ℃ のままで、 $5 . 0 \times 1 0 ^ 4$  Pa で 1 時間、 $2 . 5 \times 1 0 ^ 4$  Pa で 1 時間、 $1 . 0 \times 1 0 ^ 4$  Pa で 1 時間、 $5 . 0 \times 1 0 ^ 3$  Pa で 1 時間、 $2 . 0 \times 1 0 ^ 3$  Pa で 1 時間、重縮合反応を行わせた。次いで、冷却、固化して重縮合物を取り出した。非晶状態のポリ L-乳酸の重量平均分子量は 1 , 0

1 2 2

0 0 であった。

(a-2) 実施例 1 の項目 (a) で用いたのと同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0. 0 0 5 モル % 以下である 7 0 質量 % グリコール酸水溶液を 3 6 0 g、及び原料水溶液に対して、0. 0 5 質量 % のテトライソプロポキシゲルマニウム (モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2. 3 \times 10^{-6}$  モル) を仕込んで窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度 1 5 0 °C のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 2 0 0 回転として窒素気流下にて、1. 5 時間保持して脱水を行った。

この後、反応温度を 1 5 0 °C のままで、 $5. 0 \times 10^4$  Pa で 1 時間、 $2. 5 \times 10^4$  Pa で 0. 5 時間、 $1. 0 \times 10^4$  Pa で 5 0 分、 $5. 0 \times 10^3$  Pa で 5 0 分、 $2. 0 \times 10^3$  Pa で 5 0 分重縮合反応を実施した。本工程終了後の、グリコール酸重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は、1, 9 0 0 であった。本工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1. 0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 1 4 6 °C とほぼ一定値を示した。

攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 1 9 0 °C まで 2 0 分で徐々に昇温した。反応温度が 1 9 0 °C に達した時点における重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は、2, 1 0 0 であった。

## 1 2 3

引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分450回転に変更した。ここで、一度、窒素で減圧を解除し、窒素下にて、前記項目(a-1)にて作成したポリL-乳酸29.4gを加え、再度、減圧して、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間が3時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量11,000のグリコール酸共重合体を得た。得られた熔融状態のグリコール酸共重合体は、冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られたグリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量42,600、融点189℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-7」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-7を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値



固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は187,000であり、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.97モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を11.00モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.62、着色度は29であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.4 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm)と、良好なガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は105で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表2に示す。

## 実施例 6

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、ネオペンチルグリコールを0.12g、及び原

料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.1097、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.0003である）こと、及び、工程（A）における重合条件を、窒素気流下にて、1.5時間保持して脱水を行った後、オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $2.5 \times 10^4$  Paで0.5時間、 $1.0 \times 10^4$  Paで50分、 $5.0 \times 10^3$  Paで50分、 $2.0 \times 10^3$  Paで90分重縮合反応を実施したこと以外は、実施例1と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量14,400のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4$  Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,500、反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,700であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は90分であ

った。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,867であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,200、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-8」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-8を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は187,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.94モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位10.99モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.04モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.01、着色度は29であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は39であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、 $8.3 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

実施例7

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、1,6-ヘキサンジオールを0.136g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.1097、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.0003である）。これ

以外は、実施例 6 と同様に工程 (A)、(B) 及び (C) の重縮合操作を行い、重量平均分子量 14,400 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程 (A) において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程 (A) 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,700 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 90 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,867 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 43,800、融点 183℃ のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-9」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-9 を

用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 187,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.94 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 10.99 モル%、1,6-ヘキサンジオール単量体単位 0.04 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.01、着色度は 33 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 43 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.2 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 3 に示す。

実施例 8

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、トリメチロールプロパンを 0.04 g 及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.8903、乳酸の換算モル比は 0.10962、トリメチロールプロパンの換算モル比は 0.00008 である）。これ以外は、実施例 6 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量 15,600 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,700、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,900 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 85 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量

平均分子量の増加量は 5, 012 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 46, 500、融点 184℃ のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-10」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-10 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 325, 000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.98 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 10.98 モル%、トリメチロールプロパン単量体単位 0.01 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.01、着色度は 34 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価



得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は44であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、 $8.3 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

#### 実施例 9

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、ネオペンチルグリコールを0.12g、トリメチロールプロパンを0.04g及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.1096、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.00032、トリメチロールプロパンの換算モル比

は 0.00008 である)。これ以外は、実施例 6 と同様に工程 (A)、(B) 及び (C) の重縮合操作を行い、重量平均分子量 16,000 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程 (A) において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程 (A) 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,900、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 3,100 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 80 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 5,175 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 47,300、融点 184℃ のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-11」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-11

## 134

を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は330,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.94モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位10.98モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.04モル%、トリメチロールプロパン単量体単位0.01モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.01、着色度は33であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は44であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、8.6 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表3に示す。

## 1 3 5

## (a) グリコール酸共重合体の製造

実施例 9 の項目 (a) にて得られた重量平均分子量 16,000 のグリコール酸共重合体を用い、実施例 1 の項目 (b) と同様の操作で熔融重縮合を実施して、グリコール酸共重合体を製造した。

## (b) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 163,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.97 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.04 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 10.94 モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位 0.04 モル%、トリメチロールプロパン単量体単位 0.01 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.01、着色度は 39 であった。

## (d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 48 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、8.7 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 3 に示す。

#### 実施例 1 1

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.01 モル% 含有されている 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、ネオペンチルグリコールを 0.12 g 及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるグリコール酸の換算モル比は 0.89、乳酸の換算モル比は 0.10957、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0.00034、ジグリコール酸の換算モル比は 0.00009 である）。これ以外は、実施例 6 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量 14,300 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,700 であり、反応温度が 190℃ を越え

た時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は90分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,867であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化处理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,100、融点184℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-12」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-12を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は186,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.96モル%、ジグリコール酸単量体単位0.04モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位10.96モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.04モル%乳酸単量体単位により構

成されるセグメントの平均連鎖長は 1.01、着色度は 29 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 40 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、8.5 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 4 に示す。

実施例 12

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 360 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 40.83 g、ネオペンチルグリコールを 0.12 g、シュウ酸を 0.02 g 及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム (モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル) を仕込んだ (仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコ

ール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.1096、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.00034、シュウ酸の換算モル比は0.00006である)。これ以外は、実施例6と同様に工程(A)、(B)及び(C)の重縮合操作を行い、重量平均分子量14,300のグリコール酸共重合体を製造した。

工程(A)において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4$  Paとした時点から反応液の温度は146℃とほぼ一定値を示していた。工程(A)終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,500、反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,700であり、反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は90分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,867であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,200、融点184℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール



酸共重合体 P-13」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-13 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 185,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.96 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.03 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 10.96 モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位 0.04 モル%、シュウ酸単量体単位 0.01 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.01、着色度は 28 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 39 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.5 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 4 に示す。

## 実施例 13

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 365 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 36 g、ネオペンチルグリコールを 2.90 g、アジピン酸 3.85 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.89、乳酸の換算モル比は 0.0957、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0.0073、アジピン酸の換算モル比は 0.007 である）。これ以外は、実施例 6 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量 14,400 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量

平均分子量は 2, 7 0 0 であり、反応温度が 1 9 0 ℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 1 0, 0 0 0 に到達するまでに要した時間は 9 0 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4, 8 6 7 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化处理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 4 4, 5 0 0、融点 1 8 3 ℃のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-14」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-14 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 1 8 9, 0 0 0、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 8 8. 6 3 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0. 0 3 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 9. 5 7 モル%、ネオペンチルグリ

## 143

コール単位 0.90 モル%、アジピン酸単量体単位 0.87 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.05、着色度は 30 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は 39 であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は  $8.8 (\text{cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$  であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 4 に示す。

#### 実施例 14

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル%以下である 70 質量%グリコール酸水溶液を 365 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 36 g、ネオペンチルグリコールを 2.80 g、トリメチロールプロパンを 0.03 g、アジピン酸 3.85 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中における

ジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.8905、乳酸の換算モル比は 0.09535、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0.00711、トリメチロールプロパンの換算モル比は、0.00006、アジピン酸の換算モル比は 0.00698 である）。これ以外は、実施例 6 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い重量平均分子量 15,900 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,800、反応温度が 190℃ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 3,000 であり、反応温度が 190℃ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 85 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4,941 であった。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目（b-1）

と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した重量平均分子量46,800、融点180℃のグリコール酸共重合体（以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-15」、と略記する）を製造した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-15を用いて、実施例2の項目（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は280,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.62モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位9.56モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.90モル%、トリメチロールプロパン単量体単位0.01モル%、アジピン酸単量体単位0.88モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.01、着色度は33であった。

（d）グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は42であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、9.2（cc/m<sup>2</sup>・day・atm）であり、極めて高いガスバリアー性を有してい

た。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表4に示す。

#### 実施例15

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量が、グリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を365g、90質量%L-乳酸水溶液を30g、ネオペンチルグリコールを6.02g、アジピン酸8.30g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.0797、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.0153、アジピン酸の換算モル比は0.015である）。これ以外は、実施例6と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操作を行い、重量平均分子量14,400のグリコール酸共重合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧

度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は  $146^\circ\text{C}$  とほぼ一定値を示していた。工程 (A) 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 2,500、反応温度が  $190^\circ\text{C}$  に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は、2,700 であり、反応温度が  $190^\circ\text{C}$  を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 90 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,867 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 44,700、融点  $182^\circ\text{C}$  のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-16」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-16 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 189,



148

000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.25モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位7.93モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位1.91モル%、アジピン酸単量体単位1.88モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.05、着色度は30であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は38であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、12.0 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表4に示す。

比較例5

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を15g、ネオペンチルグリコールを2.7g、アジピン酸3.

6 4 g、及び原料水溶液に対して、0. 0 5 質量%のテトラ  
イソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニ  
ウム金属原子として  $2. 2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込  
み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0. 0 0 0  
0 5 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸  
の換算モル比は 0. 9 4 2 8、乳酸の換算モル比は 0. 0 4  
2 7、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0. 0 0 7 4、  
アジピン酸の換算モル比は 0. 0 0 7 1 である）これ以外は、  
実施例 3 と同様に工程（A）、（B）及び（C）の重縮合操  
作を行い、重量平均分子量 1 6, 2 0 0 のグリコール酸共重  
合体を製造した。

工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧  
度を  $1. 0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 1 4  
6 °C とほぼ一定値を示していた。工程（A）終了後のグリコ  
ール酸共重合体の重量平均分子量は 1, 9 0 0、反応温度が  
1 9 0 °C に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量  
平均分子量は 2, 1 0 0 であり、反応温度が 1 9 0 °C を越え  
た時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子  
量が 1 0, 0 0 0 に到達するまでに要した時間は 8 0 分であ  
った。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量  
平均分子量の増加量は、5, 9 2 5 であった。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶  
化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例3の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理、及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,500、融点208℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-17」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-17を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は165,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位93.95モル%、ジグリコール酸単量体単位0.03モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位4.21モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.92モル%、アジピン酸単量体単位0.89モル%であり、該乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は34であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.3(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器

やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は110で褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表4に示す。

#### 実施例 16

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.11である。

その後、セパラブルフラスコを温度120℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分200回転として窒素気流下にて、1時間保持して脱水を行った。この後、反応温度を120℃のままで、 $8.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $6.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $5.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $4.0 \times 10^4$

152

Paで1時間、 $2.5 \times 10^4$  Paで1時間、 $1.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $5.0 \times 10^3$  Paで1時間、 $2.0 \times 10^3$  Paで3時間、重縮合反応を実施した（工程（A））。工程（A）において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $4.0 \times 10^3$  Paとした時点から反応液の温度は $116^\circ\text{C}$ とほぼ一定値を示した。本工程終了後の、グリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は1,500であった。

その後、撹拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 $190^\circ\text{C}$ まで40分かけて徐々に昇温した（工程（B））。反応温度が $190^\circ\text{C}$ に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は1,700であった。

引き続き反応温度を $200^\circ\text{C}$ まで10分で昇温し、撹拌回転数を毎分600回転に変更して、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、 $190^\circ\text{C}$ を越えた後の合計反応時間が2.5時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量13,000のグリコール酸共重合体を得た（工程（C））。この際、反応液の温度が $190^\circ\text{C}$ を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は110分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,527であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化し

た後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量42,500、融点184℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-18」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-18を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

固相重合後に得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は178,000であり、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.98モル%、ジグリコール酸単量体単位0.02モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を11.00モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は28であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は39であり、ほぼ良好であった。また、熔融成形シートの酸素ガス透過度は、 $8.1 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表5に示す。

#### 実施例17

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

工程(A)における反応操作条件を、窒素気流下にて、1.5時間保持して脱水を行った後、オイルバス温度を $150^\circ\text{C}$ のままで、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で1時間、 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ で0.5時間、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で50分、 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ で25分とした以外は、実施例2と同様に工程(A)、(B)及び(C)の重縮合操作を行い、重量平均分子量12,800のグリコール酸共重合体を製造した。

工程(A)において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とした時点から反応液の温度は $146^\circ\text{C}$ とほぼ一定値を示した。工程(A)終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は900、反応温度が $190^\circ\text{C}$ に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子

量は 1, 100 であり、反応温度が 190℃を越えた時点を経準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 110 分であった。これより、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 4, 855 であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶化处理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を実施例 2 の項目 (b-1) と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化处理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量 42, 800、融点 184℃のグリコール酸共重合体 (以下、「結晶化グリコール酸共重合体 P-19」、と略記する) を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-19 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 148,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.93 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.06 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を 11.01 モル%含有し、乳酸単



量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1 . 0 5、着色度は 2 8 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 4 4 であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は  $8.1 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$  であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 5 に示す。

実施例 1 8

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

工程 (A) 終了後、工程 (B) において、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度 1 9 0℃まで 8 0 分かけて徐々に昇温した以外は、実施例 1 7 と同様に工程 (A)、(B) 及び (C) の重縮合操作を行い、重量平均分子量 1 3 , 8 0 0 のグリコール酸共重合体を製造した。

工程 (A) において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  とした時点から反応液の温度は 1 4 6℃とほぼ一定値を示した。この際、工程 (A) 終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 9 0 0、反応温度が

190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であり、反応温度が190℃を越えた時点を経験として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は100分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は4,740であった。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理、及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量43,500、融点185℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-20」と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-20を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は132,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.91モル%、ジグリコール酸単量体単位0.08モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単

位として乳酸単量体単位を11.01モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は28であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は48であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.0(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表5に示す。

実施例19

(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

工程(B)終了後、引き続き反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分200回転を保持したこと、及び、190℃を越えた後の合計反応時間として6時間反応を継続したこと以外は、実施例2と同様に工程(A)、(B)及び(C)の重縮合操作を行い、重量平均分子量12,000のグリコール酸共重合体を製造した。

工程(A)において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を $1.0 \times 10^{-4}$  Paとした時点から反応液の温度は14

6℃とほぼ一定値を示した。工程（A）終了後のグリコール酸共重合体の重量平均分子量は1,900、反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体の重量平均分子量は2,100であった。反応温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は290分であった。これより、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は1,634であった。

（b）低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理及び固相重合

（b-1）溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体を実施例2の項目（b-1）と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量42,800、融点184℃のグリコール酸共重合体（以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-21」、と略記する）を製造した。

（b-2）結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-21を用いて、実施例2の項目（b-2）と同様の方法で固相重合を実施した。

（c）グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は152,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.

160

92モル%、ジグリコール酸単量体単位0.07モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を11.01モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は28であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は46であり、ほぼ良好であった。また、溶融成形シートの酸素ガス透過度は、8.0 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm) であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。更に、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表5に示す。

## 実施例 20

実施例16の項目「(a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造」記載の方法により得られたグリコール酸共重合体を、反応時間を1.5時間とした以外は実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合を行った後、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量20,000、融点185℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-22」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-22 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 93,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.98 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.02 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位として乳酸単量体単位を 11.00 モル%含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.02、着色度は 27 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

得られたグリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 38 であり、ほぼ良好であった。溶融成形シートの酸素ガス透過度は  $8.1 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$  であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。溶融成形シートの強度は 4 であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していた。

分析値及び評価結果を表 5 に示す。

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 349 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 39.3 g、ネオペンチルグリコールを 0.60 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ（仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.8896、乳酸の換算モル比は 0.1088、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0.0016 である。）後に、窒素置換を行った。その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 100 回転とし、窒素気流下にて 1.5 時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を 150℃ のままで、 $5.0 \times 10^4$  Pa で 1 時間、 $2.5 \times 10^4$  Pa で 0.5 時間、 $1.0 \times 10^4$  Pa で 20 分重縮合反応を実施した。前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃ であり、ほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は 400 であった。

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで120分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は700であった。引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間が3時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量14,600のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は120分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、4,650であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化処理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、溶融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量42,000、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリ



コール酸共重合体 P-23」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体 P-23 を用いて、実施例 2 の項目 (b-2) と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は 186,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位 88.59 モル%、ジグリコール酸単量体単位 0.20 モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位 11.00 モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位 0.21 モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は 1.02、着色度は 40 であった。

(d) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

溶融成形シートの酸素ガス透過度は、 $8.7 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$  であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は 5 以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は 224 であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表 6 に示す。

## 比較例 7

## (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例 1 と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して 0.005 モル% 以下である 70 質量% グリコール酸水溶液を 349 g、90 質量% L-乳酸水溶液を 39.3 g、ネオペンチルグリコールを 0.60 g、及び原料水溶液に対して、0.05 質量% のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー 1 g 当たりゲルマニウム金属原子として  $2.2 \times 10^{-6}$  モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は 0.00005 以下であるため、換算モル比で 0 となり、グリコール酸の換算モル比は 0.8896、乳酸の換算モル比は 0.1088、ネオペンチルグリコールの換算モル比は 0.0016 である。

その後、セパラブルフラスコを温度 150℃ のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分 100 回転とし、窒素気流下にて 1.5 時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を 150℃ のままで、 $5.0 \times 10^4$  Pa で 1 時間、 $2.5 \times 10^4$  Pa で 0.5 時間、 $1.0 \times 10^4$  Pa で 20 分重縮合反応を実施した。

前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4$  Pa とした時点から反応液の温度は 146℃

とほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は400であった。

その後、撹拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで25分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は500であった。引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、撹拌回転数を毎分100回転のまま保持し、減圧度 $6.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ にて、190℃を越えた後の合計反応時間が20時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量14,500のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が190℃を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が10,000に到達するまでに要した時間は810分であり、この時間範囲における1時間当たりの重量平均分子量の増加量は、704であった。

得られた溶融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 溶融重縮合、結晶化处理、粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、実施例2の項目

(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,000、融点182℃のグリコール酸共重合体（以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-24」、と略記する）を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-24を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は179,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.58モル%、ジグリコール酸単量体単位0.21モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位11.00モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.21モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は39であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.8(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸

共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は242であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

#### 比較例8

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を349g、90質量%L-乳酸水溶液を39.3g、ネオペンチルグリコールを0.60g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ後に、窒素置換を行った。仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.0005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.8896、乳酸の換算モル比は0.1088、ネオペンチルグリコールの換算モル比は0.0016である。

その後、セパラブルフラスコを温度150℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分100回転として窒素気流下にて1.5時間保持して脱水を行った。次いで、オイルバス温度を150℃のままで、 $5.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $2.5 \times 10^4$  Paで0.5時間、 $1.0 \times 10^4$  Paで50分、5.

$0 \times 10^3 \text{ Pa}$  で 20 分間、重縮合反応を実施した。

前記工程において、反応液の温度は徐々に上昇し、減圧度を  $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  とした時点から反応液の温度は  $146^\circ\text{C}$  であり、ほぼ一定値を示した。前記工程終了後の、グリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は 900 であった。

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度  $190^\circ\text{C}$  まで 120 分かけて徐々に昇温した。反応温度が  $190^\circ\text{C}$  に達した時点におけるグリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は 1,500 であった。引き続き、反応温度を  $200^\circ\text{C}$  まで 10 分で昇温し、攪拌回転数を毎分 100 回転のまま保持し、減圧度  $6.0 \times 10^2 \text{ Pa}$  にて、 $190^\circ\text{C}$  を越えた後の合計反応時間が 20 時間になるまで反応を継続し、重量平均分子量 15,600 のグリコール酸共重合体を得た。この際、反応液の温度が  $190^\circ\text{C}$  を越えた時点を基準として、グリコール酸共重合体の重量平均分子量が 10,000 に到達するまでに要した時間は 720 分であり、この時間範囲における 1 時間当たりの重量平均分子量の増加量は 708 であった。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化した後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の更なる重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶

化処理、粉碎処理及び固相重合

(b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量44,800、融点182℃のグリコール酸共重合体(以下、「結晶化グリコール酸共重合体P-25」、と略記する)を製造した。

(b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-25を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

(c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は184,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.62モル%、ジグリコール酸単量体単位0.18モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位11.00モル%、ネオペンチルグリコール単量体単位0.20モル%であり、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は37であった。

(d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.8(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有し

ていた。また、熔融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は196であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

#### 比較例9

##### (a) 低分子量グリコール酸共重合体の製造

実施例1と同様の装置に、ジグリコール酸含有量がグリコール酸に対して0.005モル%以下である70質量%グリコール酸水溶液を360g、90質量%L-乳酸水溶液を40.83g、及び原料水溶液に対して、0.05質量%のテトライソプロポキシゲルマニウム（モノマー1g当たりゲルマニウム金属原子として $2.2 \times 10^{-6}$ モル）を仕込んだ後、窒素置換を行った。仕込み原料中におけるジグリコール酸単位のモル比は0.00005以下であるため、換算モル比で0となり、グリコール酸の換算モル比は0.89、乳酸の換算モル比は0.11である。

その後、セパラブルフラスコを温度180℃のオイルバスに浸漬し、攪拌回転数を毎分200回転として窒素気流下にて、3時間保持して脱水を行った。次いで、反応温度を180℃のままで、 $5.0 \times 10^4$  Paで1時間、 $2.5 \times 10^4$



172

Paで0.5時間、 $1.0 \times 10^4$  Paで30分、 $5.0 \times 10^3$  Paで30分、 $2.0 \times 10^3$  Paで20分重縮合反応を実施した。

本工程において、窒素気流下にて温度180℃のオイルバスに浸漬した後、反応温度が160℃を越えた時点でのグリコール酸共重合体の重量平均分子量は300であった。本工程終了後の、グリコール酸共重合体を少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は2,200であった。

その後、攪拌回転数及び減圧状態を保持したまま、反応温度190℃まで15分かけて徐々に昇温した。反応温度が190℃に達した時点におけるグリコール酸共重合体少量サンプリングして分子量を測定した結果、重量平均分子量は2,300であった。

引き続き、反応温度を200℃まで10分で昇温し、攪拌回転数を毎分600回転に変更し、減圧度 $4.0 \times 10^2$  Paにて、190℃を越えた後の合計反応時間が2.5時間になるまで反応を継続して、重量平均分子量14,100のグリコール酸共重合体を得た。

得られた熔融状態のグリコール酸共重合体を冷却、固化させた後に取り出し、引き続き、以下に示す操作により、得られた低分子量グリコール酸共重合体の重合を行った。

(b) 低分子量グリコール酸共重合体の熔融重縮合、結晶

## 化処理、粉碎処理及び固相重合

### (b-1) 熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理

得られたグリコール酸共重合体について、実施例2の項目(b-1)と同様の方法で、熔融重縮合、結晶化処理及び粉碎処理を行って、結晶化した、重量平均分子量43,600、融点183℃のグリコール酸共重合体(以下、結晶化グリコール酸共重合体P-26、と略記する)を製造した。

### (b-2) 結晶化グリコール酸共重合体の固相重合

引き続き、得られた結晶化グリコール酸共重合体P-26を用いて、実施例2の項目(b-2)と同様の方法で固相重合を実施した。

### (c) グリコール酸共重合体の分析値

得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量は109,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位88.84モル%、ジグリコール酸単量体単位0.14モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン単量体単位として乳酸単量体単位を11.02モル%を含有し、乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は1.02、着色度は38であった。

### (d) グリコール酸共重合体及び熔融成形シートの評価

熔融成形シートの酸素ガス透過度は8.3(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、熔融成形シートの強度は4であり、容器やフ

フィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、熔融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体の熔融熱安定性を評価した結果、着色度は158であり、褐色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

#### 参考例1

以下の手順で、開環重合法によりグリコール酸-乳酸共重合体を合成した。

##### (a) 重合用原料の調製

##### (a-1) 精製グリコリドの調製

グリコリド250gを、脱水酢酸エチル500gに75℃で溶解させた後、室温にて10時間放置し析出させた。濾取した析出物を、室温で約500gの脱水酢酸エチルを用いて洗浄を行った。再度この洗浄操作を繰返した。洗浄物をナス型フラスコ内に入れ、60℃に設定したオイルバスに浸漬し、24時間真空乾燥を行って乾燥物を得た。この乾燥物を用いて、単蒸留により精製グリコリド（沸点133～134℃／減圧度 $9 \times 10^2 \sim 8 \times 10^2$  Pa）95gを得た後、乾燥窒素下で保存し、次の重合操作に供した。

##### (a-2) 精製ラクチドの調製

Ｌ-ラクチド250gを、脱水トルエン500gに80℃で溶解させた後、室温にて10時間放置して析出させた。濾

取した析出物を、室温で約500gの脱水トルエンを用いて洗浄を行った。再度この洗浄操作を繰返した後、洗浄物をナス型フラスコ内に入れ60℃に設定したオイルバスに浸漬して24時間真空乾燥を行い、精製L-ラクチド120gを得た後に乾燥窒素下で保存し、次の重合操作に供した。

(b-1) グリコール酸共重合体(i)の合成

乾燥窒素下にて、上記単量体の精製で得られたグリコリド84gとラクチド19g、及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫0.03gと脱水ラウリルアルコール0.01gを、十分に乾燥した内部をテフロンコーティングした耐圧管に仕込んだ。打栓した後、130℃に設定した振とう型オイルバスに浸漬し、20時間振とうして重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、耐圧管から取り出した塊状ポリマーを約1mm以下の細粒に粉碎した。この粉碎物を、脱水酢酸エチルを用いて10時間ソックスレー抽出した後、真空乾燥機内で24時間真空乾燥を行い、グリコール酸共重合体(i)95gを得た。

(b-2) グリコール酸共重合体(ii)の合成

乾燥窒素下にて、上記単量体の精製により得られたグリコリド84g、ラクチド39g及び触媒として2-エチルヘキサン酸錫0.037gと脱水ラウリルアルコール0.012gを十分に乾燥した内部をテフロンコーティングした耐圧管に仕込んだ。打栓した後、130℃に設定した振とう型オイ

ルバスに浸漬し、20時間振とうして重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、耐圧管から取り出した塊状ポリマーを約1mm以下の細粒に粉碎した。この粉碎物を、脱水酢酸エチルを用いて10時間ソックスレー抽出した後、真空乾燥機内で24時間真空乾燥を行い、グリコール酸共重合体(i) 116gを得た。

#### 比較例10

##### (a) グリコール酸共重合体(i)の分析値

参考例1の項目(b-1)で開環重合法により得られたグリコール酸共重合体(i)の重量平均分子量は175,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位94.00モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位6.00モル%を含有し、ジグリコール酸単量体単位は確認されなかった。乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は2.08であり、着色度は30であった。

##### (b) グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

参考例の項目(b-1)で得られたグリコール酸共重合体(i)の溶融成形シートの酸素ガス透過度は8.8(cc/m<sup>2</sup>・day・atm)であり、極めて高いガスバリアー性を有していた。また、溶融成形シートの強度は5以上であり、容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共

に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、グリコール酸共重合体（i）の溶融熱安定性を評価した結果、着色度は92であり、黄色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

#### 比較例 1 1

##### （a）グリコール酸共重合体（i i）の分析値

参考例1の項目（b-2）で開環重合法により得られたグリコール酸共重合体（i i）の重量平均分子量は183,000、その共重合組成は、グリコール酸単量体単位83.00モル%、グリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位である乳酸単量体単位17.00モル%を含有し、ジグリコール酸単量体単位は確認されなかった。乳酸単量体単位により構成されるセグメントの平均連鎖長は2.36であり、着色度は29であった。

##### （b）グリコール酸共重合体及び溶融成形シートの評価

参考例の項目（b-2）で得られたグリコール酸共重合体（i i）の溶融成形シートの強度は5以上で容器やフィルム等の成形品に必要な機械的強度を有すると共に、溶融成形シートは土中崩壊性を有していたが、酸素ガス透過度は28（ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）であり、ガスバリアー性は低いものであった。また、溶融熱安定性を評価した結果、着色度は58であり、黄色に変色した。

分析値及び評価結果を表6に示す。

#### 参考例2

実施例11の項目（b-2）で得られたグリコール酸共重合体の重量平均分子量を、トリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させなかったヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とした以外は、実施例11と同様の方法により測定したところ、グリコール酸共重合体の重量平均分子量は583,000であった。

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)	123,000	186,000	182,000	167,000	179,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)	83.97	88.97	93.97	88.97	88.97
	種類	乳酸	乳酸	乳酸	6-ヒドロキシヘキサノイック アシッド	3-ヒドロキシブチロイック アシッド
	グリコール酸単 位以外の ヒドロキシカル ボン酸単位	16.00	11.00	6.00	11.00	11.00
	平均連鎖長	1.08	1.02	1.02	1.03	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	種類	—	—	—	—	—
	ポリオール単位 含有率(モル%)	—	—	—	—	—
	ポリカルボン酸 単位	—	—	—	—	—
	含有率(モル%)	—	—	—	—	—
評価値	ポリオール単位とジグリコール酸単位 を含めたポリカルボン酸単位の含有 率の総和(モル%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	樹脂の着色度	28	29	29	29	28
	溶融熱安定性評価後の着色度	36	38	43	38	39
	溶融成形シート酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	9.1	8.0	7.2	8.1	8.0
	溶融成形シートの強度	4	5以上	5以上	5以上	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性	有り	有り	有り	有り	有り

一印検出されないことを示  
す。



表 2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)	109,000	164,000	122,000	187,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)	88.86	96.97	72.96	88.97
	グリコール酸単位以 外の ヒドロキシカルボン酸 単位	種類 乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
		含有率(モル%) 11.01	3.00	27.01	11.00
	平均連鎖長	1.02	1.01	1.14	1.62
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)	0.13	0.03	0.03	0.03
	種類	—	—	—	—
	ポリオール単位	含有率(モル%) —	—	—	—
	種類	—	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	含有率(モル%) —	—	—	—
	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めたポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)	0.13	0.03	0.03	0.03
	樹脂の着色度	34	33	33	29
	溶融熱安定性評価後の着色度	175	115	39	105
評価値	溶融成形シート中の酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	8.2	7.0	35.0	8.4
	溶融成形シートの強度	4	5以上	4	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性	有り	有り	有り	有り

—印:検出されないことを示す。

表 3

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9		実施例10
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)	187,000	187,000	325,000	330,000		163,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)	88.94	88.94	88.98	88.94		88.97
	グリコール酸 種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸		乳酸
	単位以外のヒ ドロキシカル ボン酸単位	10.99	10.99	10.98	10.98		10.94
	平均連鎖長	1.01	1.01	1.01	1.01		1.01
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)	0.03	0.03	0.03	0.03		0.04
	ポリオール単 種類	ネオペンチルグリ コール	1,6-ヘキサジ オール	トリメチロール プロパン	ネオペンチ ルグリコール	トリメチロー ルプロパン	トリメチロー ルプロ パン
	含有率(モル%)	0.04	0.04	0.01	0.04	0.01	0.01
	ポリカルボン 酸単位	—	—	—	—		—
	含有率(モル%)	—	—	—	—		—
評価値	ポリオール単位とジグリコール酸単 位を含めたポリカルボン酸単位の含 有率の総和(モル%)	0.07	0.07	0.04	0.08		0.09
	樹脂の着色度	29	33	34	33		39
	溶融熱安定性評価後の着色度	39	43	44	44		48
	溶融成形シート酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	8.3	8.2	8.3	8.6		8.7
	溶融成形シートの強度	5以上	5以上	5以上	5以上		5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性	有り	有り	有り	有り		有り

一印:検出されないことを示  
す。

表 4

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14		実施例15	比較例5
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)	186,000	185,000	189,000	280,000		189,000	165,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)	88.96	88.96	88.63	88.62		88.25	93.95
	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸		乳酸	乳酸
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	10.96	10.96	9.57	9.56		7.93	4.21
	平均連鎖長	1.01	1.01	1.05	1.01		1.05	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)	0.04	0.03	0.03	0.03		0.03	0.03
	種類	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチル グリコール	トリメチロール プロパン	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチルグリ コール
	含有率(モル%)	0.04	0.04	0.90	0.90	0.01	1.91	0.92
	種類	—	シュウ酸	アジピン酸	アジピン酸		アジピン酸	アジピン酸
	含有率(モル%)	—	0.01	0.87	0.88		1.88	0.89
評価値	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)	0.08	0.08	1.80	1.82		3.82	1.84
	樹脂の着色度	29	28	30	33		30	34
	溶融熱安定性評価後の着色度	40	39	39	42		38	110
	溶融成形シートの酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	8.5	8.5	8.8	9.2		12.0	8.3
	溶融成形シートの強度	5以上	5以上	5以上	5以上		5以上	5以上
	溶融成形シートの土中崩壊性	有り	有り	有り	有り		有り	有り

一印:検出されないことを示す。

表 5

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量(Mw)	178,000	148,000	132,000	152,000	93,000
	グリコール酸単位含有率(モル%)	88.98	88.93	88.91	88.92	88.98
	グリコール酸単位以 外のヒドロキシカル ボン酸単位	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
	含有率(モル%)	11.00	11.01	11.01	11.01	11.00
	平均連鎖長	1.02	1.05	1.02	1.02	1.02
	ジグリコール酸単位含有率(モル%)	0.02	0.06	0.08	0.07	0.02
	ポリオール単位	種類	—	—	—	—
	ポリカルボン酸単位	種類	—	—	—	—
評価値	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和(モル%)	0.02	0.06	0.08	0.07	0.02
	樹脂の着色度	28	28	28	28	27
	溶融熱安定性評価後の着色度	39	44	48	46	38
	溶融成形シート酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	8.1	8.1	8.0	8.0	8.1
	溶融成形シートの強度	5以上	5以上	5以上	5以上	4
	溶融成形シートの土中崩壊性	有り	有り	有り	有り	有り

一印:検出されないことを示す。

表 6

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
得られた 共重合体 の分析値	重量平均分子量 (Mw)	186,000	179,000	184,000	109,000	175,000	183,000
	グリコール酸単位含有率 (モル%)	88.59	88.58	88.62	88.84	94.00	83.00
	種類	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸	乳酸
	グリコール酸単位以外の ヒドロキシカルボン酸単位	11.00	11.00	11.00	11.02	6.00	17.00
	平均連鎖長	1.02	1.02	1.02	1.02	2.08	2.36
	ジグリコール酸単位含有率 (モル%)	0.20	0.21	0.18	0.14	—	—
	種類	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチルグリ コール	ネオペンチルグリ コール	—	—	—
	ポリオール単位	0.21	0.21	0.20	—	—	—
	含有率 (モル%)	—	—	—	—	—	—
	種類	—	—	—	—	—	—
評価値	ポリカルボン酸単位	—	—	—	—	—	—
	含有率 (モル%)	—	—	—	—	—	—
	ポリオール単位とジグリコール酸単位を含めた ポリカルボン酸単位の含有率の総和 (モル%)	0.41	0.42	0.38	0.14	—	—
	樹脂の着色度	40	39	37	38	30	29
	溶融熱安定性評価後の着色度	224	242	196	158	92	58
	溶融成形シート中の酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	8.7	8.8	8.8	8.3	8.8	28.0
	溶融成形シートの強度	5以上	5以上	5以上	4	5以上	5以上
溶融成形シートの土中崩壊性		有り	有り	有り	有り	有り	有り

一印:検出されないことを示す。

### 産業上の利用可能性

本発明のグリコール酸共重合体は、高いガスバリアー性、十分な機械強度及び生分解性を併せ持つ成形体の製造を可能にするのみならず、高い熱安定性を有し、そのため高温で熔融成形加工を行った際にも着色が少ない、高品質の高分子量グリコール酸共重合体である。また、本発明の製造方法によると、上記のグリコール酸共重合体を効率よく且つ安定に製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) 80モル%以上95モル%未満のグリコール酸単量体単位、

(b) 5.0～20.0モル%のグリコール酸単量体単位以外のヒドロキシカルボン酸単量体単位、  
及び

(c) 0～0.10モル%のジグリコール酸単量体単位を含有し、

グリコール酸単量体単位以外の該ヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)は、それぞれ独立して少なくとも1つの該ヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)からなる複数のセグメントを構成し、該ヒドロキシカルボン酸単量体単位(b)の平均数として表される該複数のセグメントの平均連鎖長が1.00～1.50であり、

該成分(a)、(b)及び(c)の合計が100モル%であり、

該グリコール酸共重合体の重量平均分子量が50,000以上である、

ことを特徴とするグリコール酸共重合体。

2. 重量平均分子量が80,000以上であることを特徴とする請求項1記載のグリコール酸共重合体。

3. 該ジグリコール酸単量体単位 (c) の量が、成分 (a)、(b) 及び (c) の合計モル量に対して、0 を越え 0.09 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のグリコール酸共重合体。

4. 重量平均分子量が 100,000 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

5. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) の平均連鎖長が 1.00 ～ 1.20 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

6. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位 (b) がモノヒドロキシモノカルボン酸単量体単位であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

7. ポリオール単量体単位 (d) を更に含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

8. 該ポリオール単量体単位 (d) が、炭素数 3 以上のジオールに由来する単量体単位、及び 1 分子中に水酸基を 3 個以



上有する炭素数 4 以上の化合物に由来する単量体単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 7 に記載のグリコール酸共重合体。

9. 該ポリオール単量体単位 (d) が、1 分子中に水酸基を 2 又は 3 個有する炭素数 5 以上のポリオールに由来する単量体単位からなることを特徴とする請求項 8 に記載のグリコール酸共重合体。

10. 該ポリオール単量体単位 (d) が、ネオペンチルグリコール単量体単位であることを特徴とする請求項 9 に記載のグリコール酸共重合体。

11. 場合により該ジグリコール酸単量体単位以外のポリカルボン酸単量体単位 (e) を更に含み、ポリオール単量体単位 (d)、ポリカルボン酸単量体単位 (e)、及びジグリコール酸単量体単位 (c) の合計量が、成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の合計モル量に対して 2.0 モル% 未満であることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

12. ポリオール単量体単位 (d)、ポリカルボン酸単量体単位 (e) 及びジグリコール酸単量体単位 (c) の合計量が、

成分（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の合計モル量に対して0.02モル%を越え2.0モル%未満であり、且つポリオール単量体単位（d）の量が、成分（a）、（b）、（c）、（d）及び（e）の合計モル量に対して0.02モル%以上2.0モル%未満であることを特徴とする請求項11に記載のグリコール酸共重合体。

13. 該ヒドロキシカルボン酸単量体単位（b）が、乳酸単量体単位及び6-ヒドロキシヘキサノイックアシッド単量体単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

14. グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の出発原料を、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であってグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種を包含する反応体と重縮合して得られることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のグリコール酸共重合体。

15. 下記の工程（A）、（B）及び（C）を包含することを特徴とするグリコール酸共重合体の製造方法。

（A）グリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれ

る少なくとも1種の出発原料と、該少なくとも1種の出発原料と共重合可能であって、グリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体、及び場合によってポリオール、ポリカルボン酸及び該ポリカルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応体、とからなる原料混合物を提供し、該原料混合物を20℃～160℃の範囲の反応温度で予備重縮合反応させることによって、重量平均分子量700～5,000のグリコール酸共重合体プレポリマーを含む反応混合物を得る。

(B) 該反応混合物の温度を190℃まで昇温し、その際、該昇温を昇温開始から100分以内に完了する。

(C) 該反応混合物を190℃～300℃の範囲の温度で加熱処理することにより最終重縮合反応を行ない、重量平均分子量10,000以上のグリコール酸共重合体を得、その際、該最終重縮合反応を、製造中のグリコール酸共重合体の重量平均分子量が少なくとも10,000に達するまでの重量平均分子量の増加速度が1時間あたり1,000以上となる条件下で行なう。

16. 最終重縮合反応を行なうための該加熱処理を、重量平均分子量50,000以上である請求項1～14のいずれかのグリコール酸共重合体を得るように行うことを特徴とする

請求項 15 記載の製造方法。

17. 原料混合物が下記式 (1)、(2) 及び (3) を満足することを特徴とする請求項 15 記載の製造方法。

$$0.8 \leq (X-1) \leq 0.95 \quad (1)、$$

$$0.05 \leq (X-2) \quad (2)、そして$$

$$(X-1) + (X-2) + (X-3) + (X-4) = 1 \quad (3)$$

式中：

(X-1) はグリコール酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の出発原料の換算モル比を表し、

(X-2) はグリコール酸以外のヒドロキシカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の換算モル比を表し、

(X-3) は場合により用いるポリオール of の換算モル比を表し、そして

(X-4) は場合により用いる、ポリカルボン酸及びその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原料の換算モル比を表し、

各原料の該換算モル比は、各原料を加水分解することにより得られる単位構造のモル数の、全原料の単位構造の合計モル数に対する比として定義され、

192

(X-3) と (X-4) は各々独立に 0 以上である。

18. 該原料混合物が下記式 (4) と (5) を満足することを特徴とする請求項 17 記載の製造方法。

$$\frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.001 \quad (4)、そして$$

$$0 < \frac{(X-3)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.01 \quad (5)$$

式中、(X-1) ~ (X-4) は、上記式 (1) ~ (3) において定義した通りであり、ただし、(X-3) は 0 を越え、(X-4) は 0 以上である。

19. 該原料混合物が下記式 (6) と (7) を満足することを特徴とする請求項 17 記載の製造方法。

$$0.001 < \frac{(X-4)}{(X-1) + (X-2)} \leq 0.088 \quad (6)、そして$$

$$1 \leq \frac{(X-3)}{(X-4)} \leq 2 \quad (7)$$

193

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式 (1) ~ (3) において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  と  $(X-4)$  は各々 0 を越える。

20. 該原料混合物が下記式 (8) を満足することを特徴とする請求項 17 記載の製造方法。

$$0.0002 \leq \frac{(X-3)+(X-4)}{(X-1)+(X-2)+(X-3)+(X-4)} < 0.02 \quad (8)$$

式中、 $(X-1) \sim (X-4)$  は、上記式 (1) ~ (3) において定義した通りであり、ただし、 $(X-3)$  は 0 を越え、 $(X-4)$  は 0 以上である。

21. 請求項 15 の方法により製造されたグリコール酸共重合体を結晶化させて、結晶化グリコール酸共重合体を得、そして、

得られた結晶化グリコール酸共重合体を固相重合に付して、結晶化グリコール酸共重合体の重合度を増加させる、ことを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかのグリコール酸共重合体の製造方法。

22. 固相重合を行う前の結晶化グリコール酸共重合体の重

量平均分子量が、80 mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを含有するヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液として用い、単分散ポリメタクリル酸メチル標準試料について得られた校正曲線を用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定して25,000以上であることを特徴とする請求項21記載の製造方法。

23. 請求項1～14のいずれかに記載のグリコール酸共重合体から得られる成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/06, C08G63/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-265579 A. (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 18 September, 2002 (18.09.02), Column 1, lines 2 to 19 (Family: none)	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report  
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/06、C08G 63/78

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-265579 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 09. 18、第1欄第2-19行 (ファミリーなし)	1-23

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
16. 10. 03

国際調査報告の発送日  
28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456